ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 24 JUILLET 1950.

PRÉSIDENCE DE M. GASTON JULIA.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. **Roger Heim** rend compte des travaux qui se sont déroulés à Stockholm, du 12 au 20 juillet, au cours du **VII[e] Congrès international de Botanique** où il représentait l'Académie.

MÉCANIQUE RATIONNELLE. — *Sur le coefficient de restitution dans la théorie des chocs*. Note de M. **Jules Haag**.

Moyennant certaines hypothèses sur les forces de contact, on calcule le coefficient de restitution en fonction de la vitesse de choc, ainsi que la vitesse critique au-dessous de laquelle il n'y a pas rebondissement.

1. Considérons une masse m arrivant avec la vitesse normale v_0 contre un obstacle fixe S. Soit $-v_1$ la vitesse de rebondissement. On admet, dans la théorie des percussions, que le rapport $r = v_1/v_0$ a une valeur constante, dépendant seulement de la nature des corps en contact et que l'on appelle le *coefficient de restitution*. S'il en était ainsi, la vitesse v_1 ne serait jamais nulle (le cas du choc mou étant écarté). Par exemple, une bille tombant sur une table rebondirait indéfiniment, avec une vitesse tendant vers zéro, mais jamais nulle, ce qui est absurde. Il doit donc exister une *vitesse critique* V telle que, si $v_0 < V$, v_1 soit rigoureusement nul. Autrement dit, *le coefficient de restitution ne peut être indépendant de* v_0 et doit être nul pour les vitesses suffisamment petites.

Nous nous proposons de donner une interprétation mécanique de ce phénomène, sans prétendre, bien entendu, qu'elle soit entièrement conforme à la réalité physique.

2. Soit x l'abscisse de m, comptée positivement en sens inverse de v_0 et supposée nulle au début du choc. Nous admettons que S exerce sur m les forces suivantes : *réaction élastique* $-mkx$; *résistance visqueuse* $-2mhx'$; *résistance constante* de valeur absolue mka. La première force provient de l'élasticité de S et les deux autres de ses frottements internes.

L'équation différentielle du mouvement est, *à l'aller* :

(1) $$x'' + 2hx' + k(x - a) = 0.$$

Au *retour*, il suffit de changer a en $-a$.

Il y a une *région d'équilibre*, définie par $-a < x < 0$.

Si les racines de l'équation caractéristique sont *réelles*, on voit immédiatement qu'il n'y a jamais rebondissement; on a un *choc mou*. Supposons donc les racines imaginaires et écrivons-les

$$-\rho\cos\alpha \pm i\rho\sin\alpha, \quad \text{avec} \quad h = \rho\cos\alpha,\ k = \rho^2.$$

Posons

(2) $$\theta = t\rho\sin\alpha, \qquad a = \mathrm{R}\sin\beta, \qquad v_0 = \rho a\frac{\sin(\alpha - \beta)}{\sin\beta}, \qquad \lambda = \cot\alpha.$$

On a, *à l'aller* :

(3) $$x = a - \mathrm{R}e^{-\lambda\theta}\sin(\theta + \beta), \qquad x' = \rho\mathrm{R}e^{-\lambda\theta}\sin(\theta + \beta - \alpha).$$

La vitesse s'annule pour

$$\theta_1 = \alpha - \beta, \qquad x_1 = a - \mathrm{R}e^{-\lambda\theta_1}\sin\alpha.$$

Si $x_1 > -a$, le mouvement est terminé. Dans le cas contraire, on a, au retour et en changeant l'origine des temps :

(4) $$x = -a + \frac{x_1 + a}{\sin\alpha}e^{-\lambda\theta}\sin(\theta + \alpha), \qquad x' = -\frac{\rho(x_1 + a)}{\sin\alpha}e^{-\lambda\theta}\sin\theta.$$

Pour qu'il y ait rebondissement, il faut que la valeur de x pour $\theta = \pi$ soit > 0. ceci se traduit par la condition $\beta < \beta_1$, avec

(5) $$e^{-\lambda\beta_1}\sin\beta_1 = \frac{e^{-\lambda\alpha}\sin\alpha}{2 + e^{\lambda\pi}}.$$

Comme v_0 est fonction décroissante de β, il faut que v_0 dépasse la *vitesse critique* V correspondant à β_1. Cette condition étant supposée remplie, *le choc se termine* au temps t_2 donné par l'équation

(6) $$e^{-\lambda\theta_2}\sin(\theta_2 + \alpha) = \frac{a\sin\alpha}{x_1 + \alpha}, \qquad \theta_2 + \alpha > \pi.$$

La vitesse correspondante v_2 est donnée par la deuxième formule (4) et l'on en déduit le *coefficient de restitution*

(7) $$r = -\frac{\sin\beta\sin\theta_2}{\sin(\alpha - \beta)\sin(\theta_2 + \alpha)}.$$

Un calcul élémentaire montre que sa dérivée par rapport à β est toujours négative. *Lorsque v_0 décroît de ∞ à* V, β croît de 0 à β_1 et *r décroît de $e^{-\lambda\pi}$ à zéro*. Dans le cas où a est nul et dans ce cas seulement, r a la valeur constante $e^{-\lambda\pi}$.

3. Pour qu'on ait une *percussion*, au sens mathématique du mot, il faut que t_1, t_2, x_1 soient infiniment petits. Ceci nécessite *que k soit très grand et a très petit*. Si l'on veut en outre que la vitesse critique V soit très petite, il faut que ρa soit très petit.

Si la valeur de v_0 n'est pas très voisine de V, on a la formule asymptotique

$$(8) \qquad r = e^{-\lambda\pi} - \frac{H}{v_0}, \qquad H = 2\rho a[e^{\lambda\alpha} + (1 - e^{-\lambda\pi})\cos\alpha].$$

Si l'on pouvait mesurer expérimentalement r avec assez de précision, pour différentes valeurs de v_0, on pourrait en déduire α et ρa. Le *maximum de la réaction élastique* exercée sur m est atteint au temps t_1 et vaut $-kmx_1$, soit approximativement $F = \rho v_0 e^{-\lambda\alpha}$.

La *durée du contact* est $T = t_1 + t_2 = \pi/\rho\sin\alpha$, Si l'on pouvait la mesurer expérimentalement, on en déduirait ρ, d'où F.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Perfectionnement de la méthode de fractionnement thermique des produits gazeux de la pyrogénation*. Note de MM. **Paul Lebeau** et **Marius Picon**.

La méthode de fractionnement thermique des produits gazeux de la pyrogénation a été décrite par l'un de nous en 1923 ([1]), au cours de l'étude des combustibles fossiles et de diverses substances carbonisables. Nous en rappellerons brièvement le principe : un poids déterminé ($0^g,5$ ou 1^g) du produit étudié est placé dans un tube de quartz, formant cornue, relié à un condenseur refroidi à — 80°, lui-même en communication avec une trompe à mercure. Un four électrique à résistance métallique, muni d'un régulateur, sert à chauffer, de façon uniforme, la partie du tube contenant la matière. On élève progressivement la température jusqu'à 1000° par paliers de 100 en 100° d'une durée d'une heure. L'extraction des gaz est conduite de telle sorte qu'à la fin de chaque intervalle de 100°. la pression dans l'appareil soit seulement de quelques millimètres de mercure. On mesure le volume des gaz correspondant à chaque palier et l'on en détermine la composition. Les résultats obtenus permettent d'établir les graphiques figuratifs des volumes des mélanges gazeux successivement dégagés ainsi que de ceux de leurs principaux constituants.

Ces graphiques fidèlement reproductibles, dans les conditions expérimentales précisées, sont caractéristiques des substances soumises à la pyrogénation. Ils ont notamment fourni d'utiles indications concernant la carbonisation des

---

([1]) P. Lebeau, *Comptes rendus*, 177, 1923, p. 309.

principaux types de combustibles fossiles. Toutefois, malgré l'intérêt des renseignements que cette méthode peut donner sur l'allure des pyrogénations, son emploi est pratiquement limité par la nécessité qu'elle impose d'une extraction de gaz exigeant une surveillance de dix heures consécutives. Avant d'en faire de nouvelles applications, nous avons tenu à rechercher s'il était possible de réduire la durée des opérations, en conservant à l'ensemble des déterminations toute leur valeur.

Pour atteindre ce but, la diminution du temps assigné à chaque palier d'extraction et l'allure même de la chauffe étaient, en réalité, les seuls facteurs susceptibles d'être modifiés. Nous avons cependant tenu à nous rendre compte de ce que pouvait être l'influence de la puissance d'extraction, sur les volumes totaux recueillis au cours du fractionnement. Pour augmenter cette puissance, une pompe à vapeur de mercure (modèle de Weiss en pyrex à double effet) a été intercalée entre le condenseur à -80° et la trompe de Sprengel. Grâce au vide préliminaire de l'ordre de 15^{mm} assuré aisément par cette dernière, l'ensemble permet d'obtenir rapidement un vide très poussé.

Les essais ont porté sur une houille mise à notre disposition par la Compagnie des Mines de Bruay en 1949 (gaillette provenant de la fosse 3, cendres 3,2 %, matières volatiles 38,9 %) et donnant au fractionnement thermique jusqu'à 1000°, un volume gazeux total de 290,3 cm^3/g.

L'emploi de ce vide plus parfait a conduit aux résultats ci-dessous, pour les volumes totaux recueillis jusqu'à 1000°

Durée des paliers d'extraction.	Volumes gazeux (cm^3/g).	Durée des paliers d'extraction.	Volumes gazeux (cm^3/g).
60 minutes	296,9	25 minutes	276,9
40 »	286,1	20 «	272,2
30 »	284,7		

Les volumes totaux correspondant à des paliers de 30 minutes restent assez voisins de ceux donnés par les paliers de 60 minutes. En supprimant la pompe à mercure, on obtient encore 275^{cm^3},3 de produits gazeux, soit seulement une diminution de 5 % environ du volume résultant de l'utilisation de l'ancien procédé.

On ne constate aucun changement dans la forme des graphiques représentatifs, qu'il s'agisse des volumes des mélanges gazeux pour chaque intervalle de 100° ou de ceux de leurs constituants.

Les déterminations concernant divers types de houilles, d'anthracites, de peranthracites et les constituants durain et vitrain viennent confirmer cette observation.

La durée de 30 minutes a de ce fait été adoptée, sur laquelle 5 minutes environ sont affectées à l'obtention de la température finale du palier. La vitesse de chute de la trompe doit être suffisante pour amener dans les

10 minutes suivantes la pression à une valeur maximum de 3 à 4^{mm}. Il reste donc 15 minutes pour achever l'épuisement du charbon sous une très faible pression.

La méthode de fractionnement thermique des produits gazeux de la pyrogénation, ainsi modifiée, conserve donc toute sa valeur, alors que le temps nécessaire pour l'exécution d'un essai est ramené de 10 à 5 heures.

Il convient toutefois de signaler que, pour la houille de Bruay, le maximum de dégagement gazeux peu dessiné à 700° avec l'ancien mode opératoire, passe à 800° avec le même caractère de faiblesse, ce qui autorise à supposer que le véritable maximum doit être plus rapproché de 800° que de 700°. Pour le vérifier nous avons de nouveau procédé à une extraction des gaz de la houille de Bruay, au moyen du dispositif comprenant la pompe à vapeur de mercure, avec une montée de la température d'allure presque continue, soit de 5° par minute, ce qui permet de situer le maximum à 5° près. Pour le cas considéré ce maximum est compris entre 755 et 765°, ainsi qu'il était prévu. La diminution de la durée des paliers présente à ce point de vue l'avantage d'assurer une prépondérance plus grande au rôle de la température par rapport au temps et la position des maxima se trouve ainsi mieux précisée.

De l'ensemble de nos déterminations, il résulte que la limitation des chauffes à 30 minutes a l'avantage de ramener de 10 à 5 heures la durée des opérations du fractionnement thermique des produits gazeux de la pyrogénation, en fournissant des graphiques fidèlement reproductibles et caractéristiques des substances carbonisables, avec une spécificité plus nette de l'action de la température.

BIOLOGIE GÉNÉRALE. — *La suspension de la vie au-dessous de 1/20 °K absolu par démagnétisation adiabatique de l'alun de fer dans le vide le plus élevé.* Note (*) de M. **Paul Becquerel**.

L'auteur a obtenu la suspension de la vie d'animalcules reviviscents, de graines, de spores de Bactéries, de Champignons, d'Algues, de Lichens, de Mousses, tous desséchés dans le vide le plus élevé et au-dessous du 1/20 °K, réalisé au laboratoire Cryogène Kamerlingh Onnes, avec le concours de son directeur, le professeur J. Gorter. C'est la première fois que des organismes ont résisté à des conditions aussi exceptionnelles, n'existant que dans les espaces interstellaires.

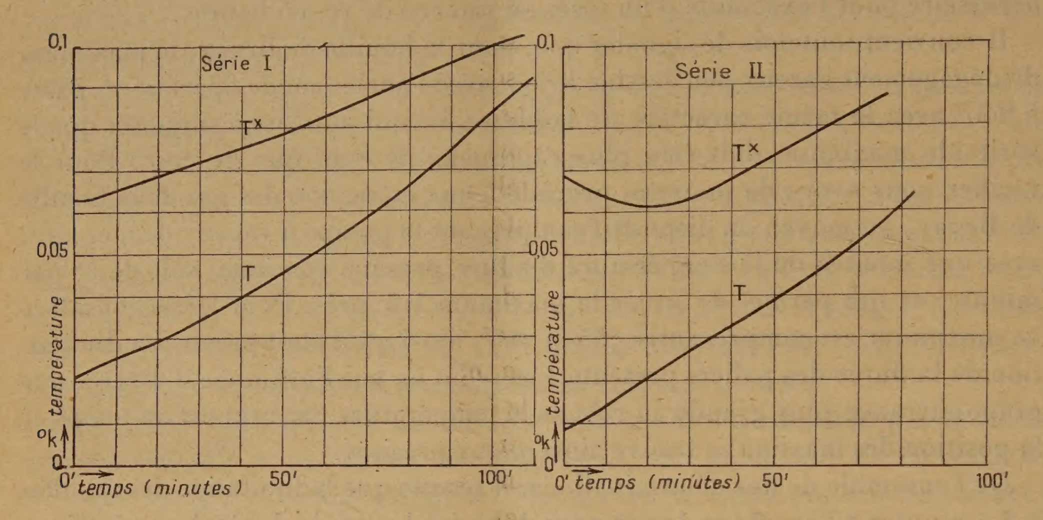
Ces expériences complètent les longues recherches sur la vie latente que je poursuis depuis 1909 [1] avec les actions combinées de la déshydratation, des hauts vides et des basses températures. Depuis dix ans je voulais déjà utiliser l'action des températures voisines du zéro absolu qu'on obtient par la démagné-

---

(*) Séance du 10 juillet 1950.

(1) *Comptes rendus*, 149, 1909, p. 1052.

tisation adiabatique de l'alun de fer dans l'hélium liquide, mais j'avais été retardé, non seulement par la guerre qui avait désorganisé les laboratoires cryogènes, mais encore par les grandes difficultés qu'il y avait à inclure les germes dans les comprimés d'alun de fer et à les débarrasser ensuite de cette substance toxique pour les cultiver.



Série I et série II. Courbes de la température magnétique T× et de la température thermodynamique T pendant 60 minutes, chaque série d'après M. J. Gorter.

Aussitôt ma technique au point, j'ai envoyé, il y a un mois, au Laboratoire Cryogène Kamerlingh Onnes de Leyde, inclus dans la poudre sèche comprimée d'alun de fer, des organismes : animalcules, graines, spores des Bactéries et des Champignons, Lichens, Algues et Mousses que j'avais soigneusement déshydratés.

Mon collègue, le professeur J. Gorter, directeur de ce laboratoire, a bien voulu consacrer à cette expérience deux séances d'hélium liquide et de marche de son puissant électro-aimant.

Après avoir suspendu le tube d'alun de fer contenant les germes au milieu de l'hélium liquide dans un appareil en verre qu'il avait fait souffler, il disposa celui-ci dans son appareil à démagnétisation adiabatique.

La démagnétisation a été produite deux fois pendant une heure chacune et l'on peut constater sur les courbes qu'il m'a envoyées avec mon tube d'alun contenant les organismes, les valeurs de la température magnétique T* avec celle de la température thermodynamique T.

Pendant ces deux heures d'expérience, la température thermodynamique a été plus basse que 1/20° K. Dans la deuxième série elle a même commencé à 0°,0075 K pour remonter lentement au bout d'une heure à 0°,047 K. Remarquons qu'aux basses températures dépassant déjà 0°,10 K la pression de l'hélium étant nulle, le vide a été un des plus parfaits qu'on puisse actuellement

réaliser. Dès que j'ai été en possession de mon tube d'alun de fer, dont la dessiccation avait été maintenue par du chlorure de calcium, j'ai débarrassé les germes de la poudre d'alun et je les ai mis à germer avec toutes les précautions bactériologiques nécessaires dans les boîtes de pétri, dans les tubes contenant les milieux de culture stérilisés. Ils ont tous commencé à pousser comme les témoins que j'avais conservés. Pour les végétaux, je donnerai plus tard les résultats, et leurs conséquences concernant la biologie générale, je n'insisterai ici que sur les animalcules reviviscents desséchés du *Xanthoria parietina*. C'étaient des Tardigrades, des *Hypsibius Oberhaüseri*, des *Milnesium tardigradum* et des rotifères *Callidina constricta*, *Philodina roseola*. Leur reviviscence se manifesta au bout de deux heures, au milieu des débris du lichen du *Xanthoria parietina* dans l'eau stérilisée d'un verre de montre que j'observais au microscope. Ils étaient d'autant plus intéressants qu'ils provenaient d'un des tubes où j'avais fait le vide il y a huit ans et que j'avais déjà plongé dans l'air liquide pendant deux semaines en avril 1948 ([2]). Dans ces conditions encore plus exceptionnelles que celles que j'avais réalisées précédemment, pendant leur refroidissement aux confins du zéro absolu dans le vide le plus complet, il ne s'agit pas pour ces êtres, comme on le prétend encore, d'une résistance particulière à l'asphyxie, d'une sorte de survie, ou d'un ralentissement extrême des phénomènes physico-chimiques de l'assimilation et de la désassimilation protoplasmiques de leurs cellules, mais bien de leur arrêt, de leur suspension, susceptible de durer aussi longtemps que ces conditions se maintiennent, car nous ne devons pas oublier que sous les actions simultanées du froid, de la déshydratation et du vide le plus élevé, l'état colloïdal du protoplasma de ces substances organiques complexes, de ces diastases, de ces hormones, sans traces d'eau liquide ni de gaz a été complètement supprimé.

La matière vivante des cellules différenciées du corps de ces organismes a été solidifiée. Elle est devenue aussi inerte que celle de la matière brute et cependant elle a conservé par la réversibilité de sa synérèse ([3]), la propriété de reprendre son ancien état colloïdal, puis toute son activité, si on lui redonne l'eau, les gaz, la température nécessaires. Nous avons là une nouvelle preuve décisive du rigoureux déterminisme des phénomènes vitaux établi par Claude Bernard.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Au Commandant Marchand, chef de la Mission Congo-Nil, et aux Membres de l'Expédition.* Discours prononcés le 1er juillet 1949, au cours de la Céré-

([2]) *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 1413.
([3]) *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 1269.

monie d'inauguration du Monument élevé à Paris, en face du Musée de la France d'Outre-mer.

2° M. Duriez. *Traité de matériaux de construction.* Tome I.

3° *Chemische Technologie.* Sammelwerk in fünf Bänden. *Anorganische Technologie* I, herausgegeben von Karl Winnacker und Ernst Weingaertner.

4° Sveriges geologiska Undersökning. Kartblad i skalan 1/50000 med beskrivningar. N° 191. *Beskrivning till Kartbladet Untra,* av R. Sandegren och P. H. Lundegårdh (avec une carte).

5° Pierre Bouguer. *Traité d'optique sur la gradation de la lumière.* Traduit en langue russe, par N. A. Tolstogo et P. P. Feofilova.

ARITHMÉTIQUE. — *Sur l'approximation dans* $R(i\sqrt{11})$. Note (*) de MM. **Roger Descombes** et **Georges Poitou**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Détermination de la constante d'Hurwitz de $R(i\sqrt{11})$ grâce à un algorithme analogue aux fractions continues. Le résultat fournit un exemple (sans doute le premier) d'un cas où cette constante n'est pas donnée par un discriminant de surcorps quadratique. Mise en évidence du fait que l'algorithme d'Hurwitz ne constitue pas, dans les problèmes d'approximation, l'extension souhaitable de la théorie des fractions continues.

Hurwitz a donné en 1888 une extension de la théorie des fractions continues pour l'approximation des nombres complexes par des nombres du corps de Gauss $R(i)$, qui s'applique d'elle-même au cas des cinq corps imaginaires quadratiques munis d'un algorithme d'Euclide, $R(i)$, $R(i\sqrt{2})$, $R(i\sqrt{3})$, $R(i\sqrt{7})$, $R(i\sqrt{11})$. On peut s'étonner de ce que cette extension n'ait pas eu immédiatement des applications importantes aux problèmes d'approximation d'un nombre complexe par des nombres du corps, en particulier pour la connaissance de l'ensemble des *constantes d'approximation* $C(x)=\overline{\lim}\,[1/|q(p-qx)|]$ pour p, q entiers (du corps), et notamment de sa borne inférieure C, la *constante d'Hurwitz* du corps (égale à $\sqrt{5}$ dans le cas rationnel d'après Hurwitz). Au contraire, c'est par de toutes autres méthodes (du moins, à notre connaissance), et bien plus tard, qu'ont été déterminées : la constante d'Hurwitz de $R(i)$ (égale à $\sqrt{3}$) par Ford en 1925, celles de $R(i\sqrt{3})$ et $R(i\sqrt{2})$ (égales à $\sqrt[4]{13}$ et $\sqrt{2}$) par Perron en 1931 et 1933, celle de $R(i\sqrt{7})$ (égale à $\sqrt[4]{8}$) par Hofreiter en 1936.

D'autre part, un théorème de Furtwängler (1927) étendu par Hofreiter (1935)

(*) Séance du 17 juillet 1950.

établit que la constante d'Hurwitz du corps est inférieure à la racine carrée du module minimum du discriminant d'un surcorps quadratique. Il se trouve que ce théorème fournit dans les quatre cas jusqu'ici connus, comme dans le cas rationnel, *la valeur exacte* de la constante C. Pour $R(i\sqrt{11})$, il donne $C \leq \sqrt[4]{5} = 1,495\ldots$. Or nous montrons que la constante d'Hurwitz de $R(i\sqrt{11})$ est $\sqrt{5}/2 = 1,118034\ldots$. Nous avons donc ici un exemple d'un cas où le théorème de Furtwängler-Hofreiter ne donne pas la valeur exacte de C. Nous ne connaissons pas d'autre exemple de ce fait.

Notre méthode repose sur une extension, différente de celle d'Hurwitz, de la théorie des fractions continues. La voie la plus naturelle consiste à utiliser, conformément aux idées de Minkowski, la *suite de meilleure approximation* d'un nombre complexe x. C'est l'ensemble des *réduites* de x rangées dans l'ordre de complication croissante. En mesurant la simplicité d'une fraction (du corps) p/q par $|q|$, et son approximation à x par $|p - qx|$, une réduite est une fraction telle qu'il n'existe pas de fraction plus simple approchant mieux (nous omettons ici des précisions nécessaires, bien qu'assez arbitraires, sur le caractère strict ou large des inégalités). Mais il est possible que deux réduites successives aient un déterminant de module différent de 1 (nous disons que la suite de meilleure approximation n'est pas toujours *régulière*). C'est pourquoi nous utilisons un outil plus maniable, les *meilleures suites régulières*, commençant par une réduite, et constituées de fractions p_n/q_n telles que p_{n+1}/q_{n+1} est, parmi les fractions dont le déterminant avec p_n/q_n a pour module 1, la plus simple des fractions approchant mieux que p_n/q_n (avec quelques précisions). Le caractère euclidien du corps assure l'existence d'une infinité de termes à ces suites, si x n'est pas dans le corps. En posant $c_n(x) = 1/|q_n(p_n - q_n x)|$, on a $C \geq \inf_x \overline{\lim_n}\, c_n(x)$.

Posant $x_n = -(p_{n-2} - q_{n-2}x)/(p_{n-1} - q_{n-1}x)$ et $y_n = -q_{n-2}/q_{n-1}$, on a un algorithme analogue aux fractions continues, où le $n^{\text{ième}}$ *quotient incomplet* a_n est, parmi les entiers dont la distance à x_n est inférieure à 1, *le plus proche* de y_n. Ce procédé donne dans le cas rationnel le développement ordinaire en fraction continue, l'algorithme d'Hurwitz en étant un extrait.

A tout nombre est donc associée une suite de quotients incomplets, mais certaines suites (dites *interdites*) ne correspondent à aucun nombre. Éliminant alors progressivement, dans une démonstration assez longue, toutes les suites interdites, ou bien qui assurent une approximation meilleure que $\sqrt{5}/2$ pour une infinité de termes, nous trouvons que pour tous les nombres x, $\overline{\lim}\, c_n(x) \geq \sqrt{5}/2$, avec égalité seulement pour les nombres x_0 dont le développement, à partir d'un certain rang, est donné par la répétition indéfinie de $1 \quad -w \quad 1 \quad -\overline{w}$, avec $2w = 1 + i\sqrt{11}$. D'où $C \geq \sqrt{5}/2$. De plus, nous montrons que pour ces nombres x_0, notre développement est en réalité la suite de meilleure approximation. Donc $C = \sqrt{5}/2$.

On peut préciser ces résultats :

1° C n'est pas supérieure à tous les $c_n(x_0)$ à partir d'un certain rang; autrement dit, pour tout x il existe une infinité de fractions p/q telles que $|q(p-qx)| < 2/\sqrt{5}$.

2° C est isolée dans l'ensemble des constantes d'approximation. Toute autre constante d'approximation est supérieure à 1,19 (borne non précise).

Il est aisé de développer les nombres x_0 suivant l'algorithme d'Hurwitz en une suite de fractions p'_n/q'_n. On constate alors que $\overline{\lim} c'_n(x) = 1$ (notation évidente) au lieu de $\sqrt{5}/2$. Donc l'algorithme d'Hurwitz ne fournit pas la meilleure approximation pour ces nombres.

La méthode utilisée paraît apte à livrer les petites constantes d'approximation non seulement dans le cas de $R(i\sqrt{11})$ (il nous a semblé que $\sqrt[4]{3} = 1,316\ldots$ en était une), mais pour les autres corps euclidiens, où les connaissances actuelles sont rares; mais la longueur des démonstrations ne nous a pas permis pour l'instant d'obtenir des résultats en ce sens.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la croissance des fonctions harmoniques s'annulant sur la frontière d'un domaine non borné.* Note (*) de M. **Heinrich Keller**, présentée par M. Gaston Julia.

Dans une Note précédente (1), la croissance des fonctions harmoniques dans un domaine G non borné, nulles sur sa frontière, a été traitée en étudiant les sections de G par des plans parallèles. Il s'agit maintenant d'appliquer la même méthode, due à Carleman (2), en utilisant des sections sphériques.

1. Soit donc G un domaine non borné dans l'espace à trois dimensions, et Γ sa surface se composant d'un nombre fini de morceaux réguliers. Si r, θ, φ signifient des coordonnées polaires par rapport à un pôle fixe O, nous introduisons le paramètre $\alpha = r^{-1}$, et nous considérons des fonctions $U(\alpha, \theta, \varphi)$. Les opérateurs différentiels utilisés sont

$$\Delta = \alpha^2\left(\alpha^2\frac{\partial^2}{\partial\alpha^2} + \delta\right),$$

$$\delta = \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}.$$

Une fonction $U(\alpha, \theta, \varphi)$ se dit harmonique dans un point $(\alpha, \theta, \varphi)$ $(\alpha \neq 0, \infty)$ si U et ses dérivées partielles du premier et du second ordre sont continues, et si $\Delta U = 0$ dans un environ de ce point.

La section T_α de G par la sphère S_α ($\alpha =$ const.) se compose d'un nombre

---

(*) Séance du 17 juillet 1950.

(1) *Comptes rendus*, **228**, 1949, p. 887-888.

(2) *Comptes rendus*, **196**, 1933, p. 995-997.

fini de domaines sphériques $T_\alpha^{(i)}$, sauf peut-être pour un nombre fini de valeurs α. Nous désignons par $\lambda^{(i)}(\alpha)$ la plus petite valeur caractéristique de l'équation aux dérivées partielles

$$\delta v + \lambda v = 0 \tag{1}$$

pour le domaine $T_\alpha^{(i)}$ à la condition $v = 0$ sur sa frontière.

Soit $u(\alpha, \theta, \varphi)$ une fonction qui satisfait, sauf au point O, aux conditions suivantes :

1° u et ses dérivées partielles du premier ordre sont continues dans $G + \Gamma$;
2° $\Delta u = 0$ dans G;
3° $u = 0$ sur Γ.

Nous introduisons comme valeur moyenne de u sur les sections T_α l'expression

$$m(\alpha) = \sqrt{\int_{T_\alpha} u^2 \, d\tau} \qquad (d\tau = \sin\theta \, d\theta \, d\varphi) \tag{2}$$

qui est continue pour $0 < \alpha < \infty$.

En généralisant le procédé de Carleman on démontre facilement que $m(\alpha)$ satisfait à l'inégalité

$$m''(\alpha) \geq \frac{\lambda(\alpha)}{\alpha^2} m(\alpha), \tag{3}$$

sauf pour un nombre fini de valeurs α; $\lambda(\alpha) = \min \lambda^{(i)}(\alpha)$.

2. Dans (3) l'égalité ne pourra être atteinte que dans les cas suivants :

a. G est limité par un demi-cône $F(\theta, \varphi) = 0$. Alors $\lambda(\alpha) = \text{const.} = \Lambda$. On en déduit qu'il existe quatre possibilités pour $\mu(r) = m(\alpha)$:

I.	$\mu(r) \equiv 0,$	
II.	$\lim\limits_{r \to \infty} r^{-s} \mu(r) > 0,$	$\lim\limits_{r \to 0} r^{-s} \mu(r) < \infty;$
III.	$\lim\limits_{r \to \infty} r^{s+1} \mu(r) < \infty,$	$\lim\limits_{r \to 0} r^{s+1} \mu(r) > 0;$
IV.	$\lim\limits_{r \to \infty} r^{-s} \mu(r) > 0,$	$\lim\limits_{r \to 0} r^{s+1} \mu(r) > 0.$

Le nombre s (> 0) est déterminé par l'équation $s(s+1) = \Lambda$.

Les fonctions extrémales sont de la forme

$$u_0\left(\frac{1}{r}, \theta, \varphi\right) = v_0(\theta, \varphi)\left[ar^s + br^{-(s+1)}\right],$$

v_0 étant la solution de l'équation (1) correspondant à $\lambda = \Lambda$, et a, b étant des constantes arbitraires.

b. G est l'espace entier (c'est-à-dire $T_\alpha \equiv S_\alpha$). On a les mêmes formules simplifiées par le fait que $s = 0$ (puisque $\Lambda = 0$). D'autre part, car $v_0 = \text{const.}$, les fonctions extrémales se réduisent aux fonctions harmoniques dépendant uniquement de r

$$u_0 = a + \frac{b}{r}.$$

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur quelques problèmes aux limites, singuliers, pour une équation hyperbolique*. Note (*) de MM. **Paul Germain** et **Roger Bader**, transmise par M. Joseph Pérès.

Problème de Cauchy, 3e et 5e problèmes de Picard, quand les limites contiennent une courbe où l'équation devient de type parabolique.

1. L'équation (¹) $k(\sigma)\psi_{\theta\theta}+\psi_{\sigma\sigma}=0$, $k(\sigma)\gtrless 0$ pour $\sigma\gtrless 0$ et $k(\sigma)=O(\sigma)$ pour σ infiniment petit, peut se mettre sous la forme $\eta\varphi_{\theta\theta}+\varphi_{\eta\eta}+A(\eta)\varphi=0$ par le changement $\sqrt{k}\,d\sigma=\sqrt{\eta}\,d\eta$, $\psi=(\eta/k)^{1/4}\varphi$. On fait apparaître l'opérateur de Tricomi $L(\varphi)=\eta\varphi_{\theta\theta}+\varphi_{\eta\eta}$.

Quand l'équation est mise sous cette forme on peut facilement résoudre le problème de Cauchy avec données de $\tau(\theta)=\varphi$ et $\nu(\theta)=(\partial\varphi/\partial\eta)$ sur un segment AB de $\eta=0$. En effet, en utilisant la fonction de Riemann

$$u(\lambda,\mu)=\frac{(\mu_0-\lambda_0)^{\frac{1}{3}}}{(\mu_0-\lambda)^{\frac{1}{6}}(\mu-\lambda_0)^{\frac{1}{6}}}F\left(\frac{1}{6},\frac{1}{6},1,x\right),\qquad x=\frac{(\lambda_0-\lambda)(\mu-\mu_0)}{(\mu-\lambda_0)(\mu_0-\lambda)},$$

solution de l'équation de Tricomi $[A(\eta)\equiv 0]$, en coordonnées caractéristiques, $\theta=\lambda+\mu/2$, $(-\eta)^{1/2}=[(3/4)(\mu-\lambda)]^{1/3}$, on montre (formule de Green) que la solution cherchée satisfait à

$$\varphi(\lambda_0,\mu_0)=\frac{\Gamma\left(\frac{1}{3}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{6}\right)^2}(\mu_0-\lambda_0)^{\frac{2}{3}}\int_{\lambda_0}^{\mu_0}\frac{\tau(\mu)\,d\mu}{(\mu-\lambda_0)^{\frac{5}{6}}(\mu_0-\mu)^{\frac{5}{6}}}$$
$$-\frac{3^{\frac{1}{6}}\Gamma\left(\frac{1}{3}\right)^3}{4\pi^2}\int_{\lambda_0}^{\mu_0}\frac{\nu(\mu)\,d\mu}{(\mu-\lambda_0)^{\frac{1}{6}}(\mu_0-\mu)^{\frac{1}{6}}}-\frac{1}{6^{\frac{1}{3}}}\int_{\lambda_0}^{\mu_0}d\lambda\int_{\lambda}^{\mu_0}d\mu\frac{\varphi(\lambda,\mu)AF\left(\frac{1}{6},\frac{1}{6},1,x\right)}{(\mu_0-\lambda)^{\frac{1}{6}}(\mu-\lambda_0)^{\frac{1}{6}}(\mu-\lambda)^{\frac{1}{3}}}=\varphi_0+\mathcal{F}(\varphi).$$

Cette équation se résout immédiatement par itération

$$\varphi=\varphi_0+\varphi_1+\ldots+\varphi_n+\ldots,\qquad \text{avec}\quad \varphi_n=\mathcal{F}(\varphi_{n-1})$$

et il n'y a aucune difficulté à montrer la convergence de cette série et de celle des dérivées premières et secondes de φ quand τ et ν sont supposées deux fois continûment différentiables.

Cette solution paraît plus directe et plus explicite que celle donnée par Frankl (²) par passage à la limite.

2. La fonction de Riemann u qui vient d'être utilisée dans le domaine

---

(*) Séance du 26 juin 1950.

(¹) *Voir* P. Germain et R. Bader, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1824-1826.

(²) *Bull. Acad. Sc. de l'U. R. S. S.*, série math., 8, 1944, p. 196-224.

$\lambda_0 \leq \lambda \leq \mu \leq \mu_0$, est également définie dans le domaine $\lambda \leq \lambda_0 \leq \mu \leq \mu_0$, par la même expression, la fonction hypergéométrique F étant prolongée pour toutes les valeurs négatives de la variable. Mais sur la ligne $\mu = \lambda_0$, u devient infinie comme $\log(\mu - \lambda_0)$. On voit toutefois par un passage à la limite que cette fonction permet toujours le calcul de la solution $\varphi(\lambda_0, \mu_0)$ lorsqu'on connaît ses valeurs le long des caractéristiques $\mu = \lambda_0 (\lambda_1 \leq \lambda \leq \lambda_0)$ et $\lambda = \lambda_1 (\lambda_0 \leq \mu \leq \mu_0)$ par une itération comme au n° 1.

3. Considérant le prolongement analytique de la fonction hypergéométrique au delà de la caractéristique $\mu = \lambda_0 (\infty > x \geq 1)$, on trouve pour une branche du prolongement de u l'expression

$$u(\lambda, \mu) = A + iB = \left(\frac{\mu_0 - \lambda_0}{\mu - \lambda}\right)^{\frac{1}{6}} \left[\frac{\Gamma\left(\frac{2}{3}\right)}{\Gamma\left(\frac{5}{6}\right)^2} \left(\frac{x-1}{x}\right)^{\frac{1}{6}} e^{\frac{i\pi}{6}} F\left(\frac{1}{6}, \frac{1}{6}, \frac{1}{3}, \frac{x-1}{x}\right) + \frac{\Gamma\left(-\frac{2}{3}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{6}\right)^2} \left(\frac{x-1}{x}\right)^{\frac{5}{6}} e^{\frac{5i\pi}{6}} F\left(\frac{5}{6}, \frac{5}{6}, \frac{5}{3}, \frac{x-1}{x}\right) \right].$$

$A(\lambda, \mu)$ et $B(\lambda, \mu)$ étant les parties réelles et imaginaires de u, ce sont des solutions de l'équation de Tricomi. On vérifie facilement qu'on peut appliquer la formule de Green dans un domaine $\lambda_1 \leq \lambda \leq \lambda_0$, $\lambda \leq \mu \leq \mu_0$, à une solution $\varphi(\lambda, \mu)$ et aux fonctions $U_m(\lambda, \mu)$

$$U_m = \begin{cases} u & \text{si} \quad \lambda_1 \leq \lambda \leq \lambda_0 \leq \mu \leq \mu_0, \\ A + mB & \text{si} \quad \lambda_1 \leq \lambda \leq \mu \leq \lambda_0; \end{cases}$$

m étant un nombre réel, bien que U_m devienne infinie le long de la caractéristique $\mu = \lambda_0$. Or, quand m est égal à $-\sqrt{3}$ ou $+\sqrt{3}$, les fonctions U_m sont respectivement nulle et à dérivée normale nulle sur la ligne parabolique $\lambda = \mu$. Dans ces conditions, ces fonctions U_m permettent une résolution du 5e problème aux limites [données des valeurs de φ sur la caractéristique $\lambda = \lambda_1$, $(\lambda_1 \leq \mu \leq \mu_0)$ et de la dérivée normale le long de la ligne parabolique $\lambda = \mu$, $(\lambda_1 \leq \lambda \leq \lambda_0)$] et du 3e problème aux limites (données des valeurs de φ sur la caractéristique $\lambda = \lambda_1$ et sur la ligne parabolique). On peut écrire par exemple la formule :

$$\varphi(\lambda_0, \mu_0) = \frac{1}{2(\mu_0 - \lambda_0)^{\frac{1}{3}}} \left\{ \int_{\lambda_1}^{\mu_0} U_{-\sqrt{3}} \left(2(\mu - \lambda_1)^{\frac{1}{3}} d\varphi + \frac{1}{3} \varphi(\lambda_1, \mu) \frac{1}{(\mu - \lambda_1)^{\frac{2}{3}}} \right) - \frac{4\Gamma\left(-\frac{2}{3}\right)}{3^{\frac{2}{3}} \Gamma\left(\frac{1}{6}\right)^2} \int_{\lambda_1}^{\lambda_0} \frac{(\mu_0 - \lambda_0)\tau(\lambda)\, d\lambda}{(\mu_0 - \lambda)^{\frac{5}{6}} (\lambda_0 - \lambda)^{\frac{5}{6}}} + \left(\frac{4}{3}\right)^{\frac{1}{3}} \int_{\lambda_1}^{\lambda_0} d\lambda \int_{\lambda_0}^{\mu_0} \frac{U_{-\sqrt{3}} A \varphi\, d\mu}{6^{\frac{1}{3}} (\mu - \lambda)^{\frac{1}{3}}} \right\},$$

sur laquelle on peut faire encore une itération comme au n° 1.

Toutes les formules trouvées donnent directement les solutions des problèmes posés dans le cas de l'équation $L(\varphi)+f(\eta, \theta)=0$, f étant une fonction donnée.

ÉLECTRONIQUE. — *Mesure des fréquences de résonance de la charge d'espace d'un magnétron à cavités.* Note (*) de M. **Patrice Fechner**, présentée par M. Camille Gutton.

On sait (1) que dans un magnétron à cavités, pour une onde de pulsation ω donnée, il existe plusieurs valeurs du champ magnétique continu H, pour lesquelles la charge d'espace peut entrer en résonance. On a vu que les lois de variation des champs magnétiques de résonance en fonction du champ électrostatique continu sont

$$\frac{1}{c}\frac{e}{m}H = \omega - \frac{\frac{3}{2}-n}{\omega}\frac{e}{m}\frac{E_0}{r_0}, \tag{1}$$

$$\frac{1}{c}\frac{e}{m}H = \frac{\omega}{n-1} + \frac{\frac{3}{2}-n}{\omega}\frac{e}{m}\frac{E_0}{r_0} \qquad (n \geqq 2), \tag{2}$$

$$\frac{1}{c}\frac{e}{m}H = \frac{\omega}{n} - \frac{n}{\omega}\frac{e}{m}\frac{E_0}{r_0}, \tag{3}$$

$$\frac{1}{c}\frac{e}{m}H = \frac{\omega}{n+1} - \frac{\frac{3}{2}+n}{\omega}\frac{e}{m}\frac{E_0}{r_0}. \tag{4}$$

E_0 et e/m sont exprimés en u. é. s. et H en gauss; a et b sont respectivement

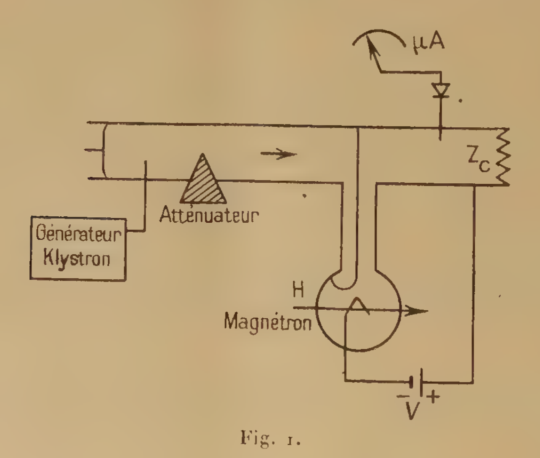


Fig. 1.

les rayons de la cathode et de l'anode en centimètres; n est le mode d'oscillation du bloc anodique, r_0 le rayon de l'anneau d'électrons.

(*) Séance du 10 juillet 1950.

(1) *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1848.

Le principe de la mesure permettant de vérifier ces lois est le suivant :

Le magnétron est couplé à un guide terminé par son impédance caractéristique Z_c et parcouru par l'onde de pulsation ω émise par un générateur auxiliaire (*fig.* 1).

L'expérience consiste à mesurer la résonance du coefficient de transmission de l'onde dans le guide, pour une valeur du champ magnétique H et de la tension V. On déduit de cette mesure la variation du champ de résonance H en fonction de la tension V.

Le magnétron utilisé a quatre cavités d'où $n=2$ pour le mode π. D'autre part, la longueur d'onde est

$$\lambda = 9^{\text{cm}},5, \quad a = 0^{\text{cm}},65, \quad b = 0^{\text{cm}},80.$$

Les formules précédentes deviennent

$$(1) \qquad H\ (\text{gauss}) = 1125 + 3{,}9.10^{-3} E_0\ (\text{V/cm}),$$
$$(2) \qquad H \quad » \quad = 1125 - 3{,}9.10^{-3} E_0 \quad » \quad ,$$
$$(3) \qquad H \quad » \quad = 562 - 15{,}6.10^{-3} E_0 \quad » \quad ,$$
$$(4) \qquad H \quad » \quad = 375 - 27{,}2.10^{-3} E_0 \quad » \quad .$$

La figure 2 montre les variations expérimentales de $H = f(E_0)$ relatives aux formules (1) et (2). Les courbes expérimentales (1) et (2) sont des droites de pentes opposées, en accord avec les formules (1) et (2).

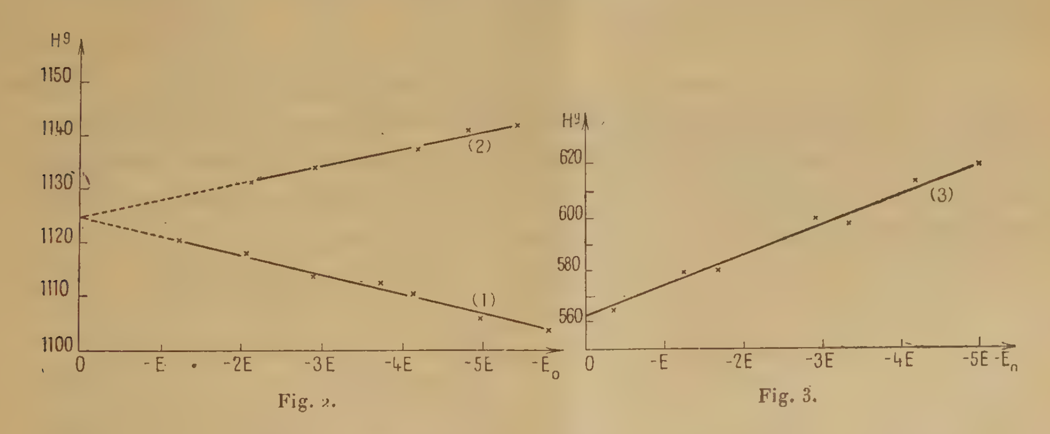


Fig. 2.

Fig. 3.

La figure 3 montre les variations de $H = f(E_0)$ vérifiant la formule (3). La courbe expérimentale (3) est une droite dont la pente est quatre fois plus grande que celle des courbes (1) et (2).

Le champ magnétique de résonance donné par la formule (4) correspond à un phénomène extrêmement amorti pour lequel on ne peut plus relever la courbe $H = f(E_0)$; cependant on peut déceler de faibles variations de la transmission de l'onde dans le guide, dûes à un phénomène de résonance, pour une valeur de H égale à 375 gauss.

Les résultats fournis par l'expérience vérifient donc bien les formules théoriques.

SPECTROSCOPIE. — *Remarques sur le spectre de vibration d'acétylacétonates métalliques.* — Note (*) de MM. **Clément Duval**, **René Freymann** et **Jean Lecomte**, présentée par M. Jean Cabannes.

Nous avons mesuré, entre 525 et 1750 cm^{-1} environ, avec des spectrographes Perkin-Elmer et Beckman, les spectres d'absorption de sept acétylacétonates métalliques, dont l'étude avait été commencée, dès 1939, avec des instruments moins dispersifs [1]. Entre temps, Morgan [2] a publié les spectres d'absorption infrarouges des acétylacétonates de Mg, Fe, Th et U. Du côté des spectres de diffusion, Kohlrausch et ses collaborateurs ont donné les résultats sur les complexes de l'acétylacétone avec Be et Zn, et se sont beaucoup intéressés au problème de l'isomérie cétone-énol. Mais, jusqu'ici, il n'existait aucun essai d'interprétation d'ensemble des spectres de vibration d'acétylacétonates métalliques (et de l'acétylacétone).

En joignant nos mesures à celles de Morgan, qui a pu étudier la région 400-525 cm^{-1}, les principales zones d'absorption se retrouvent, pour tous les acétylacétonates, à peu près aux mêmes positions quel que soit le métal et possèdent les nombres d'ondes moyens suivants :

1.	2.	3.	4.	5.	6.
410	450 et 470	512 et 530	760 à 824	930	1020 cm^{-1}
7.	8.	9.	10.	11.	12.
1185 et 1266	1310 à 1368	1400	1450	1520	1560 cm^{-1}

1. *Vibrations de la chaîne carbonée et des groupements* CH_2 *et* CH_3. — On obtient la chaîne carbonée de l'acétylacétone en réunissant, par un groupement CH_2 commun, deux molécules d'acétone, considérées comme possédant chacune une structure en Y (l'introduction d'une forme énolique au lieu de la forme cétonique ne changerait rien au raisonnement).

$$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3 \qquad\qquad CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3 .$$

(Acétone) (Acétylacétone)

En supposant d'abord les groupements CH_2 et CH_3 comme ponctuels, les modes de vibration des acétylacétonates se déterminent en couplant, une fois en phase et une fois en opposition de phase, les six modes de vibration de l'acétone, ce qui donne 12 vibrations. On y ajoute le couplage convenable de deux rotations et d'une translation de la molécule d'acétone, qui ne donnent pas de bandes avec cette dernière. Cette interprétation montre pourquoi on

(*) Séance du 17 juillet 1950.

[1] *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 1401.

[2] *U. S. atomic Energ. Commiss. U. S. S. A.*, 1949, AECD, 2659, 16 p.

retrouve, dans le spectre des acétylacétonates, régions 1, 2, 3, 4 et 7, les vibrations de l'acétone vers 390, 489, 527, 787, 1225 cm^{-1}, dont les nombres d'ondes se présentent relativement peu modifiés. Mais le couplage des vibrations fait apparaître, dans le spectre des acétylacétonates, deux bandes au lieu d'une seule pour l'acétone, dans chacune de ces régions (sauf la région 1).

Les oscillations des groupements CH_2 ou CH_3 se trouvent sous les numéros 5, 6, 9 et 10.

2. *Isomérie cétone-énol.* — On sait qu'elle apparaît, par exemple, pour l'acétylacétone, où la présence de bandes C=O dans la région 1600-1750 cm^{-1} permet de caractériser la forme cétonique. Les acétylacétonates métalliques ne possèdent pas d'absorption dans cette région et, par conséquent, appartiennent à la forme énolique. Diverses formules ont été proposées, parmi lesquelles, une forme chélatée, indiquée par Sigdwick :

$$\begin{array}{ccccc} CH_3-&C&-CH=&C&-CH_3 \\ &\| & &| & \\ &O& &O& \\ &\searrow& &\swarrow& \\ &&Me&& \end{array}$$

s'accorde bien avec nos résultats. Mais on ne peut plus parler de *double* ou de *simple* liaison entre carbone et oxygène, et la formule doit rester symbolique. Également, la *double* liaison C=C éprouve un abaissement d'environ 50 cm^{-1} pour l'acétylacétone, et de 100 cm^{-1} environ avec les acétylacétonates (région 12).

En particulier, pour l'acétylacétone, la structure indiquée explique pourquoi on ne trouve pas de bandes OH dans le proche infrarouge, et pourquoi son spectre ne présente pas d'analogies avec celui des alcools tertiaires. De plus, avec les acétylacétonates, les liaison du métal avec les deux atomes d'oxygène produisent des perturbations importantes dans les positions des vibrations entre carbone et oxygène (représentées par les régions 8 et 11).

L'introduction du métal apporte donc, dans la région de 1360 à 1700 cm^{-1} environ, des modifications fort notables que l'on retrouve d'ailleurs, par exemple, dans le spectre des composés métalliques de l'acétylacétate d'éthyle ou du malonate d'éthyle.

3. *Bandes caractéristiques de l'influence du métal.* — L'étude des spectres d'absorption infrarouges de plusieurs centaines de sels métalliques d'acides organiques, appartenant aux séries les plus diverses, nous a révélé que le métal se montrait *transparent* dans notre domaine, et qu'il produisait une action incohérente avec de faibles déplacements des maxima d'absorption. Dans le cas des acétyl-acétonates métalliques, l'influence du métal s'exerce, non seulement comme nous venons de la signaler dans le paragraphe 2, mais surtout dans la région de 600 à 700 cm^{-1} : elle comprend un nombre variable de bandes (1 à 4), dont nous n'avons pu interpréter ni l'apparition ni les

modifications en position. Conformément aux conclusions de Morgan, il est vraisemblable qu'il s'agit de liaisons métal-oxygène, dont nous ne pouvons pas actuellement préciser la nature. *Les spectres d'absorption infrarouges confirment que les acétyl-acétonates métalliques se comportent comme des complexes et non comme des sels,* ainsi que le laissaient déjà prévoir certaines de leurs propriétés physiques.

PHOTOPHORÈSE. — *La photophorèse des suspensions dans l'air de solutions colorées et le coefficient d'absorption de celles-ci.* Note de M. **François Déguillon**, transmise par M. Aimé Cotton.

Lorsqu'on éclaire une fibre de verre absorbant, placée dans de la fumée, celle-ci est repoussée. De même, les particules d'une suspension violemment éclairées sont, par réaction, le siège d'une force résultante dont le sens dépend du coefficient d'absorption de la substance dispersée.

Question préliminaire. — *L'agitation moléculaire autour d'une fibre éclairée.* — J'ai constaté qu'en éclairant une fibre de verre absorbant, placée dans de la fumée de tabac par exemple, les particules s'écartent et laissent ainsi un espace obscur autour de la fibre dont la symétrie dépend de la nature de celle-ci. Ce phénomène, dû à l'échauffement, est stable sous la réserve toutefois d'employer des sources lumineuses de faible intensité, afin d'éviter les courants thermo-convectifs le long de la fibre.

De même, dans cet ordre d'idées, j'ai montré qu'il pouvait exister, dans le verre en particulier, une différence de température voisine de 1° entre deux points distants l'un de l'autre de moins de 10^{μ}. Pour cela, j'ai utilisé la déformation élastique d'une fibre de verre longue de 5^{cm} et de 10^{μ} de diamètre, fixée à l'une de ses extrémités et libre à l'autre. Cette fibre enduite, sur un seul côté, d'un vernis opaque se courbe dans un sens ou dans l'autre suivant le sens de la lumière incidente lorsqu'on y fait, tout près de son point de fixation, l'image d'une source intense.

La photophorèse des suspensions de solutions colorées est-elle la manifestation d'un échauffement irrégulier de la particule? Les expériences exposées dans la suite tendent à le prouver. — L'observation des phénomènes de répulsion de la fumée au voisinage d'une fibre éclairée m'a amené à penser que des phénomènes analogues pouvaient se produire autour d'une particule soumise à un fort éclairage. Celle-ci de forme sphérique constitue à la fois une lentille et un milieu absorbant. Et il est raisonnable de concevoir que selon ses dimensions et la nature de sa substance, la chaleur qu'elle absorbe et par suite sa température puisse varier d'un hémisphère à l'autre.

Expériences. — 1° La photophorèse dépend de la longueur d'onde de la lumière incidente, et le phénomène n'a lieu que si l'onde éclairante est absorbable par la matière dispersée.

a. C'est ainsi qu'un écran constitué par la solution elle-même, interposé entre la source lumineuse et la particule, arrête toute photophorèse, même lorsque l'énergie après le filtre est une fraction importante de l'énergie totale.

b. L'expérience faite dans les couleurs du spectre solaire montre que seules les radiations fortement absorbées agissent sur les particules.

Montage. — J'ai utilisé un montage spectrographique avec un objectif de projection 10, O. N. 0,30. De plus, une vis micrométrique permet d'éclairer à volonté et sans la quitter des yeux une particule dans les différentes teintes du rouge au violet. Cette méthode a l'avantage de faire saisir immédiatement la bande des radiations les plus actives, compte tenu de leur énergie propre dans le rayonnement incident.

2° *Une même particule peut présenter successivement la photophorèse positive et négative. Il suffit pour cela de changer la couleur de son éclairage.* — J'ai observé ce phénomène avec une solution concentrée de *rouge soudan II* dans l'α.β-naphtalène. Celui-ci est un excellent solvant du colorant, et a un indice de réfraction élevé.

Dans ce cas, la photophorèse est positive du jaune au violet, et négative du jaune au rouge. On peut ainsi faire exécuter une série de va-et-vient à la particule en passant d'une couleur à l'autre. J'ai compté jusqu'à 10 oscillations successives.

J'ai également obtenu de semblables résultats avec d'autres colorants : *rouge francolor, vert et violet francolor, etc.*

En somme, une solution très concentrée donne : la photophorèse >0 dans les bandes de forte absorption (arrêt de la lumière dans l'hémisphère tourné vers la source), la photophorèse <0 dans les bandes de moyenne absorption (condensation de la lumière dans le deuxième hémisphère), avec empiètement d'une zone sur l'autre, dû à la variabilité des dimensions des particules. En outre, si l'on dilue la solution primitive, seule subsiste la photophorèse négative dans les bandes de forte absorption. Pour des dilutions encore plus grandes, il n'y a plus du tout de photophorèse.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Remarques sur le modèle quasi atomique et les moments magnétiques nucléaires.* Note (*) de M. **Robert Bouchez**, présentée par M. Frédéric Joliot.

1. On sait que lorsque l'on porte les valeurs expérimentales des moments magnétiques μ des nuclides, A impair, en fonction du nombre quantique total J, celles-ci se situent entre les deux courbes limites de Schmidt ([1])

(*) Séance du 26 juin 1950.

([1]) *Zeits. f. Physik*, **106**, 1937, p. 358. Cette méthode a été développée récemment par E. Feenberg et K. C. Hammack, *Phys. Rev.*, **75**, 1949, p. 1877; L. W. Nordheim, *Phys. Rev.*, **75**, 1949, p. 1894; M. G. Mayer, *Phys. Rev.*, **78**, 1950, p. 16.

obtenues en supposant que le noyau étudié est constitué par une fraction saturée ($J = L = 0$) pair-pair et une fraction non saturée formée seulement par un seul nucléon occupant une couche de nombre quantique orbital L : on a alors $J = L \pm (1/2)$ et le moment nucléaire du noyau est égal à celui de ce nucléon dans l'état ${}^2L_J$. Or le fait que les valeurs expérimentales de μ diffèrent sensiblement de celles de Schmidt indique que ce modèle est insuffisant.

2. Il est possible avec un minimum d'hypothèses supplémentaires ([2]) d'obtenir un accord plus satisfaisant; on suppose alors que :

a. un niveau nucléaire comprend un petit nombre de configurations (J, L), (J, L'), ... avec L, L', ... en première approximation de même parité, chacune de ces configurations (J, L) peut en outre comprendre un petit nombre de sous-ensembles (J, L, L_p, L_n) (J, L, L'_p, L'_n), ... avec $\vec{L} = \vec{L}_p + \vec{L}_n$: $\vec{L}_p$ ou $\vec{L}_n$ étant le vecteur moment orbital des protons ou des neutrons.

b. Chaque sous-ensemble (J, L, L_p, L_n) est constitué par une partie saturée pour laquelle J et μ sont nuls, et par une partie non saturée qui donne précisément les valeurs de J et μ pour ce sous-ensemble : la valeur μ_{exp} observée est alors donnée par

$$\mu_{\text{exp}} = \sum_i a_i \mu_i \qquad \text{avec} \quad \mu_i = \mu(L, L_p, L_n) \quad \text{et} \quad \sum a_i^2 = 1.$$

c. La partie non saturée peut comprendre deux nucléons identiques formant une paire dans un état singulet de spin ($S = 0$), mais occupant un état symétrique d'espace pour lequel L est différent de zéro et contribuer ainsi à créer le moment magnétique nucléaire [3]. Il en résulte qu'un nombre impair de nucléons ne sera pas nécessairement équivalent à un seul nucléon (hypothèse de Schmidt) : la partie non saturée pouvant comprendre trois nucléons. Les noyaux impair-impair seront en général équivalents à deux nucléons; dans certains cas (${}^{40}K$) la partie non saturée pourra être plus importante.

Ces hypothèses permettent de proposer des mélanges de configurations dont le moment magnétique résultant correspond exactement dans la plupart des cas aux valeurs expérimentales. Toutefois, il faut bien remarquer qu'il peut être illusoire d'obtenir un tel accord, étant donné que la valeur du moment magnétique de nuclides aussi simples que ${}^3_1H$, ${}^3_2He$ ne peut être prévue avec une précision meilleure que 10 % quelles que soient les configurations choisies.

Remarquons que l'on n'effectue aucune hypothèse restrictive sur les interactions nucléaires et qu'on laisse indéterminés les coefficients a_i, c'est-à-dire la densité des configurations (J, L, L_p, L_n).

([2]) Certaines de ces hypothèses ont déjà été proposées (*Comptes rendus*, 231, 1948, p. 139) sur les transitions β nucléaires.

([3]) L. W. Nordheim [*cf.* ([1]), p. 1897] avait déjà suggéré que dans certains cas le noyau résiduel pouvait posséder un moment angulaire orbital différent de zéro.

3. On a effectué les calculs à l'aide du modèle vectoriel ([4]) et dans une première approximation on néglige les effets relativistes, les effets dus aux termes croisés, et ceux dus aux termes d'échange (champ mésique).

Les résultats pour quelques cas typiques sont indiqués tableau I (A impair) et tableau II (noyaux impair-impair).

TABLEAU I

Nuclide	Schéma ▭	L	S	Lp	Ln	Notation	μ_c	$\mu_{exp.}$	Configuration
^{2}Li	$2p^1$; $2p^3$	1 3	1/2 3/2	1, 1 1	0, 2 2	$^2P_{3/2}$ $^4F_{3/2}$	$\boxed{3,79}$, 2,29 1,42	3,25	$^2P_{3/2}+{}^4F_{3/2}$
^{9}Be	$2p^1$; $2p^3$	1 3	1/2 3/2	0, 2 2	1, 1 1	$^2P_{3/2}$ $^4F_{3/2}$	$\boxed{-1,91}$, -0,41 -0,60	-1,177	$^2P_{3/2}+{}^4F_{3/2}$
^{23}Na	$3d^4$, $3s^4$, $2p^3$	1	1/2	1	0, 2	$^2P_{3/2}$	$\boxed{3,79}$, 2,29	2,22	$^2P_{3/2}$ $L_n=2$
^{25}Mg	$3d^1$; $3d^3$	2 4	1/2 3/2	0, 2 2, 4	2, 2 2	$^2D_{5/2}$ $^4G_{5/2}$	-1,91, -0,91 -0,83, -0,42	0,96	$^2D_{5/2}+{}^4G_{5/2}$
^{31}P	$3d^3$	0 2	1/2 3/2	2 2	2 0, 2	$^2S_{1/2}$ $^4D_{1/2}$	2,79 1,34, 0,84	1,13	$^4D_{1/2}$ $(L_n=0,2)$
^{51}V	$4f^1$; $4f^3$	3 5	1/3 3/2	3 3	0, 2 2, 4	$^2F_{7/2}$ $^4H_{7/2}$	$\boxed{5,79}$, 5,04 3,6, 2,51	5,15	$^2F_{7/2}$ $L_n=0,2$
^{55}Mn ■	$5g^3$	2 4	1/2 3/2	4	2, 4 0, 2, 4	$^2D_{5/2}$ $^4G_{5/2}$	6,02, 3,79 1,73, 1,58, 1,23	3,0	$^2D_{5/2}+{}^4G_{5/2}$
^{63}Cu ■	$4f^3$	1	1/2	3	2, 4	$^2P_{3/2}$	**4,79**, **1,29**	2,22	$^2P_{3/2}$ $(L_n=2,4)$

TABLEAU II

Nuclide	Schéma ▭	L	S	Lp	Ln	Notation	μ_c	μ_{exp}	Configuration
^{6}Li	$2p^2$	0 2	1 1	1 1	1 1	$^3S_1$ $^3D_1$	0,88 0,31	0,82	$^3S_1+{}^3D_1$
^{10}B	$2p^2$; $3d^2$	2 4	1	1 2	1 2	$^3D_3$ $^3G_3$	1,8 1,22	1,80	$\simeq {}^3D_3$
^{14}N	$2p^2$	0 2	1	1	1	$^3S_1$ $^3D_3$	0,88 0,31	0,40	$\simeq {}^3D_1$
^{22}Na	$3d^2$	2 4	1	2	2	$^3D_3$ $^3G_3$	1,88 1,22	1,745	$^3D_3+{}^3G_3$
^{40}K	$4f^1$; $3d^3$	3 5	1	2	3, 5 3, 5, 7	$^4F_4$ $^3H_4$	1,63, -0,27 1,22, -0,22, -2,3	-1,29	$^3H_4+{}^3F_4$

▭ *de la fraction non saturée*

■ *Le premier niveau de 5g semble se remplir alors que 4f contient encore des niveaux vides.*

■ *La structure du ^{63}Cu semble exister pour ^{65}Cu, ^{69}Ga, ^{71}Ga ^{75}Ga ^{75}As et probablement aussi pour ^{79}Br et ^{81}Br. Ces noyaux, comme ^{23}Na posséderaient alors un niveau profond non saturé.*

N.B. *On a encadré les valeurs calculées à partir de l'hypothèse de Schmidt*

Une étude est en cours, dans le cas des noyaux légers (niveau fondamental), pour comparer les indications fournies par les moments magnétiques et les transitions β nucléaires.

([4]) L. Rosenfeld, *Nuclear Forces*, 1948, p. 390.

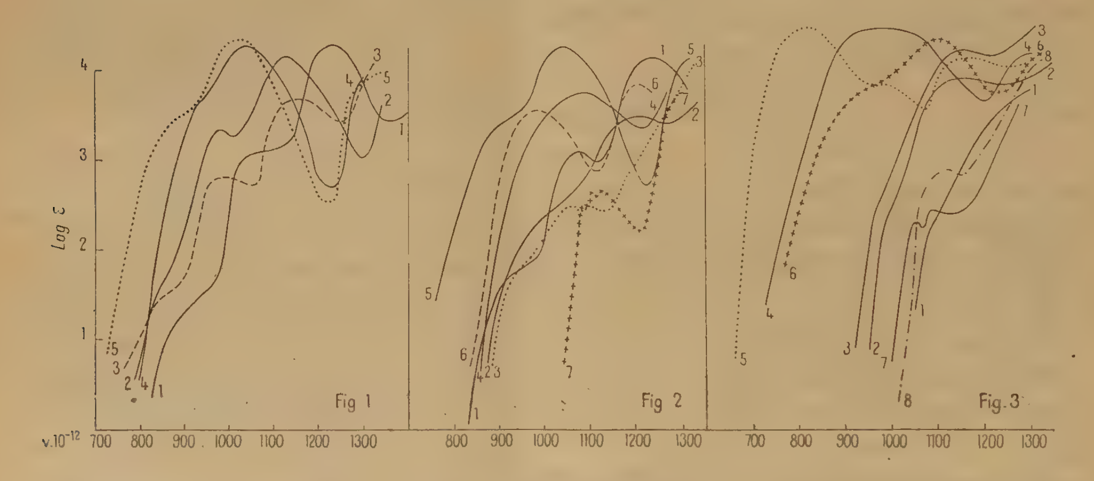
CHIMIE PHYSIQUE. — *Remarques sur l'absorption ultraviolette des benzaldéhydes et acétophénones 2.4.6-trisubstituées et de leurs dérivés azotés.* Note (*) de M. **Panos Grammaticakis**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Au cours des recherches sur les composés carbonylés aromatiques et leurs dérivés azotés, j'ai été conduit à étudier l'absorption des corps de forme (A) et de leurs dérivés. Certains de ces composés diffèrent considérablement, au point de vue de la réactivité chimique, des composés correspondants $C_6H_5.Y$ et présentent un certain intérêt théorique.

(A) $2.4.6\text{—}X_3:C_6H_2.Y$ (¹)
[où $X=CH_3$, Cl, CH_3O, OH; $Y=CHO$, $COCH_3$, NH_2, $CONH_2$, $CH=Y'$, $C(CH_3)=Y'$ (où $Y'=CH_2$, NOH, $N.NH.C_6H_5$)].

Voici quelques-uns des résultats obtenus.

Sur la figure 1 sont tracées les courbes des solutions alcooliques de



benzaldéhyde (courbe 1), triméthylbenzaldéhyde (²) (courbe 2), trichlorobenzaldéhyde (courbe 3), triméthoxybenzaldéhyde (courbe 4) et trihydroxybenzaldéhyde (courbe 5).

La figure 2 contient les courbes des solutions alcooliques de : acétophénone (courbe 1), triméthylacétophénone (courbe 2), trichloroacétophénone

(*) Séance du 17 juillet 1950.

(¹) Tous les dérivés trisubstitués dont il est question dans la présente Note sont des dérivés symétriques 2.4.6.

(²) L'étude chimique complète (nouvelles méthodes de préparation, cinétique de certaines réactions) de tous les composés étudiés ici fera l'objet d'un Mémoire ultérieur dans lequel seront exposées également les relations spectrales entre les composés $2.4.6\text{-}X_3:C_6N_2.Y$, $2.6\text{-}X_2:C_6H_3.Y$ et $2\text{-}X.C_6H_4.Y$.

(courbe 3), triméthoxyacétophénone (courbe 4), trihydroxyacétophénone (courbe 5), *o*-méthoxypropiophénone (courbe 6) et phloroglucine [3] (courbe 7).

Sur la figure 3 sont représentées les courbes des solutions alcooliques de *o*-chloracétophénone-oxime (courbe 1), triméthylbenzaldoxime (courbe 2), trichlorobenzaldoxime (F 155°) (courbe 3), triméthylbenzaldazine (courbe 4), trichlorobenzaldéhyde-phénylhydrazone (F 119°) (courbe 5), trichloracétophénone-phénylhydrazone (136°) (courbe 6), trichlorobenzamide (courbe 7) et benzamide (courbe 8).

L'examen de ces courbes permet de faire les remarques suivantes concernant les relations entre la structure et l'absorption des composés étudiés.

1° Le remplacement des H en positions 2.4.6 sur le noyau des $C_6H_5.Y$ par X produit, suivant la nature des X et Y, soit un effet bathochrome [4] ($X=CH_3$, Cl, CH_3O, OH et $Y=CHO$, $CH=NOH$, $CH=N.NHC_6H_5$), soit un effet hypsochrome [5], [$X=Cl$ et $Y=COCH_3$, $C(CH_3)=N.NH.C_6H_5$], soit, enfin, une diminution, en général, dans l'intensité de l'absorption ($X=CH_3$ et $Y=COCH_3$); la forme de la courbe des C_6H_5Y change, en général, profondément lorsque le substituant X est CH_3O ou OH.

Il est à noter que l'*o*-méthoxylation de l'acétophénone [6] s'accompagne d'un effet bathochrome, tandis que l'introduction de deux CH_3O en 4.6 sur le noyau de l'*o*-méthoxyacétophénone produit un effet hypsochrome.

2° L'écart des effets spectraux de méthylation et de chloruration ainsi que celui des effets de méthoxylation et d'hydroxylation sont plus faibles que l'écart des effets de méthylation et de méthoxylation. En particulier, le remplacement du CH_3 par le Cl produit, suivant la nature de Y, une diminution [7] ($Y = COCH_3$) ou une augmentation de l'intensité de l'absorption ($Y = CH=NOH$).

---

(3) L'absorption du 1.3.5-triméthoxybenzène, très voisine de celle de la phloroglucine, n'a pas été donnée ici. Rappelons que l'absorption des corps $X_3:C_6H_3$ est liée à l'indice spectral de conjugaison (I. S. C.) (*Bull. Soc. Chim.*, 5e série, **17**, 1950, p. 158) des groupes $X_3:C_6H_2$—et—Y.

(4) Les groupes X peuvent être classés par ordre d'effet bathochrome croissant comme suit : $CH_3 \sim Cl < CH_3O < OH$.

(5) L'indice spectral de conjugaison (I.S.C.) des $Cl_3:C_6H_2$—et—$COCH_3$ ainsi que celui des $Cl_3:C_6H_2$—et—$C(CH_3)=N.NH.C_6H_5$ sont très faibles. L'absorption de la trichloracétophénone-phénylhydrazone se rapproche de celle de la phénylhydrazone de l'acétaldéhyde. En général l'I.S.C. des $X_3:C_6H_2$—et—$C(CH_3)=Y'$ (pour $X = CH_3$, Cl) doit être très faible.

(6) On suppose que l'absorption de l'*o*-méthoxyacétophénone est très voisine de celle de l'*o*-méthoxypropiophénone.

(7) Un phénomène analogue s'observe pour la $Cl_3:C_6H_2CONH_2$ et la

$$2\text{-}Cl.C_6H_4C(=NOH)CH_3$$

dont les absorptions sont respectivement voisines des $(CH_3)_3:C_6H_2.CONH_2$ et $2\text{-}CH_3.C_6H_4.C(=NOH)C_2H_5$.

3° La différence spectrale entre les composés $X_3:C_6H_2.CHO$ et $X_3:C_6H_2.COCH_3$ (ceux-ci étant moins absorbants que ceux-là) croît avec la nature de X suivant l'ordre : $OH < CH_3O < Cl \sim CH_3$; le trihydroxybenzaldéhyde et la trihydroxyacétophénone présentent des absorptions assez voisines.

Enfin, en ce qui concerne les relations entre la réactivité et l'absorption des composés étudiés, on constate que la réactivité des composés $X_3:C_6H_2.Y$ est, en général, plus faible que celle des $C_6H_5.Y$ correspondants, bien que l'absorption de ces derniers peut être, suivant la nature des groupes X et Y, plus grande ou moins grande que celle des $X_3:C_6H_2.Y$.

L'ensemble des faits précédents semble être difficilement interprétable d'après les théories actuelles de l'absorption des composés organiques.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude du gel de silice par la diffusion centrale des rayons* X. Note (*) de M. **Boris Imelik** et Mlle **Yvette Carteret**, présentée par M. Paul Pascal.

On peut mettre en évidence et suivre l'adsorption sur gel de silice par la méthode de diffusion des rayons X aux petits angles, à condition que la densité électronique de la phase adsorbée soit sensiblement égale ou supérieure à celle de la phase adsorbante. De plus, l'étude de l'évolution des caractéristiques de la diffusion centrale provoquée par la phase adsorbée permet dans certains cas d'élucider l'origine de la diffusion.

L'interprétation du phénomène de diffusion centrale aux rayons X présente des difficultés pour l'étude des corps poreux. En effet, la diffusion étant produite par le contraste électronique, il est nécessaire de déterminer l'origine du phénomène.

Brusset (1) a récemment montré par l'analyse comparative de l'intensité du faisceau central que la diffusion centrale observée dans le cas de gel de silice vitreux caractérise les pores; par contre, Shull, Elkin et Roess (2) concluent, pour leurs gels, que la diffusion observée est caractéristique des particules.

Nous avons pensé que l'étude de l'évolution des caractéristiques de la diffusion centrale des rayons X provoquée par des substances adsorbées sur la matière poreuse, peut nous permettre d'élucider l'origine de la diffusion.

Les expériences de la diffusion des rayons X aux petits angles ont été faites suivant la méthode de Guinier avec le rayonnement K_α du cuivre émis par un tube fonctionnant sous 30 kV et 10 mA. Rappelons que ce dispositif a un champ d'action limité; il permet suivant le cas l'examen des particules ou des cavités dont les diamètres sont compris à peu près entre 10 et 200 Å.

Le gel utilisé dans nos essais a été préparé de la manière suivante : on mélange 50^{cm^3} de

(*) Séance du 22 mai 1950.

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 16, 1949, p. 319.

(2) *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 1410.

formol à 30 %, 45^{cm^3} d'eau et 5^{cm^3} de silicate de sodium commercial. Le gel se forme par chauffage au bain-marie bouillant. Il est ensuite broyé, lavé longuement à l'eau jusqu'à disparition totale du formol ; ensuite séché à l'étuve à 120° C.

Pour déterminer la distribution et la taille des pores, nous avons utilisé l'isotherme d'absorption obtenue avec la vapeur d'eau à 30° C suivant la méthode statique employée par Bull (³). D'après cette isotherme, en appliquant la méthode de Shull (⁴), nous avons calculé le rayon moyen des pores.

En réalité la fonction de distribution des pores du gel étudié est composée : d'une part, d'une fonction de répartition pour les pores d'un rayon supérieur à 100 Å, d'autre part d'une autre fonction de répartition pour les pores d'un rayon inférieur à 100 Å. Seule cette dernière fonction nous intéresse à cause des limitations du dispositif d'étude de diffusion centrale, déjà signalé plus haut.

Nous avons trouvé pour la fonction de distribution de ces pores une fonction de Gauss, de paramètre $\beta = 5$, le rayon moyen des pores étant de 30 Å. De plus, le gel, donnant une diffusion centrale notable, nous a permis de calculer le rayon de giration $R = 22,5$ Å. En attribuant la diffusion centrale aux cavités de forme sphérique, nous avons calculé que le rayon de ces pores est de 28,5 Å environ.

Déjà, ces essais mettent eu évidence que la diffusion centrale observée dans le cas de gel étudié caractérise vraisemblablement les pores, ce qui confirmerait l'hypothèse faite par Brusset. Nous allons voir par la suite que cette constatation se trouve vérifiée par les expériences d'adsorption des vapeurs de l'eau, du tétrachlorure de carbone et de l'iode.

En général, les deux premières n'ont pas provoqué de changements notables, la caractéristique $\log\,\mathrm{i} = f(\varepsilon^2)$ restant sensiblement la même. Nous avons observé régulièrement l'augmentation du pouvoir absorbant pour le rayonnement X et, dans certain cas (pression de vapeur élevée), une légère augmentation du rayon de giration. Ce dernier phénomène est actuellement à l'étude

Par contre, les vapeurs d'iode provoquent un changement sensible de la diffusion. Quelques résultats obtenus sont exposés dans la figure jointe. Le gel initial est représenté par la courbe 1. La courbe 2 a été tracée au cours de l'adsorption. Près de la saturation nous avons obtenu la courbe 3. Par désorption totale, nous retrouvons des caractéristiques identiques à celles de la courbe 1.

Nous avons analysé ces courbes d'après la méthode graphique de Shull et Rœss (⁵) et, en admettant pour les pores une forme sphérique, nous avons

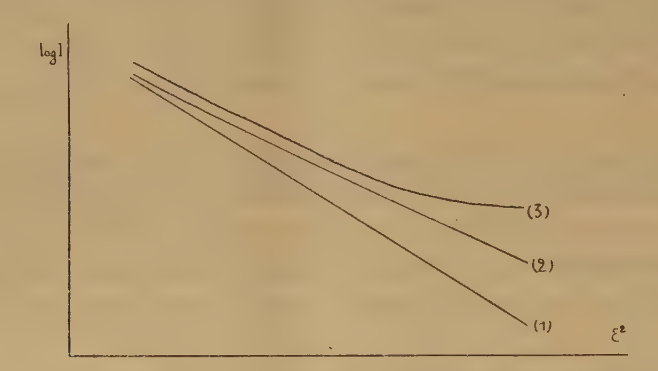
---

(³) *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1944, p. 1499.
(⁴) *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 1405.
(⁵) *J. App. Phys.*, 18, 1947, p. 295.

obtenu les rayons de giration moyens : courbe 1 : 22,5 Å; courbe 2 : 20,5 Å; courbe 3 : 19,5 Å.

Il faut remarquer que l'interprétation quantitative des caractéristiques hétérogènes de la diffusion centrale présente à l'heure actuelle encore bien des difficultés. Nous n'attribuons donc à ces chiffres qu'une valeur indicative seulement, permettant toutefois de fixer l'ordre de grandeur et le sens de l'évolution générale de la caractéristique de la diffusion.

Néanmoins, on peut observer, grâce à l'adsorption de l'iode, la diminution de la taille des pores; ils reprennent leur grandeur initiale après désorption.



Il résulte de ces essais, qu'on peut suivre le phénomène de l'adsorption par la méthode de diffusion centrale des rayons X, à condition que la densité électronique de la phase adsorbée soit sensiblement égale ou supérieure à celle de la phase adsorbante. De plus, les observations de l'évolution des caractéristiques de la diffusion centrale provoquée par la phase adsorbée permettent d'élucider l'origine de la diffusion.

Remarquons, pourtant, que des difficultés peuvent se produire dans le cas où l'adsorption entraîne une dilatation des pores, ce qui peut se produire notamment à une pression de vapeur élevée et lors de l'adsorption en phase liquide.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Polymérisation sous l'influence des ions hydrogène.* Note (*) de M. Alfred Eliahu Simchen, présentée par M. Louis Hackspill.

Considérons, en solution aqueuse, une réaction chimique à laquelle prend part l'ion hydrogène

(1) $$a\mathrm{A} + m\mathrm{H}^+ \rightleftharpoons b\mathrm{B},$$

où a, m, b sont les coefficients stœchiométriques; A, B des ions ou molécules.

(*) Séance du 21 novembre 1949.

En désignant par [A], [B], [H] les concentrations, et la concentration totale par

(2) $$[C]=[A]+[B],$$

la loi des masses correspondante donne

(3) $$\frac{[A]^a[H]^m}{[B]^b}=K.$$

La réaction (1) représente, pour $a=b=m=1$, et de droite à gauche, la dissociation d'un acide faible; pour a, b, m quelconques, et de gauche à droite, une polymérisation sous l'influence des ions hydrogène si $a>b$.

Soit γ une fraction définie par

(4) $$[C]\gamma=[A], \qquad [C](1-\gamma)=[B].$$

En substituant ces valeurs de [A] et de [B] dans (3), on obtient

(5) $$\frac{[H]^m\gamma^a}{(1-\gamma)^b}=K[C]^{b-a}=L=\text{const}.$$

Pour $a=b=m=1$, l'équation (5) prend la forme bien connue

(5 *bis*) $$\frac{[H]\gamma}{(1-\gamma)}=K, \qquad \text{pH}-\text{pK}=\frac{\log\gamma}{(1-\gamma)} \qquad (\text{avec pK}=\text{colog K}).$$

Mesurons une propriété physique pour laquelle A et B donnent des valeurs différentes. En portant la valeur mesurée en ordonnée, et le pH du milieu en abscisses, on obtient une *courbe de propriétés* en S, reliée à $\gamma=f(\text{pH})$. La fonction $\gamma=f(\text{pH})$ a pour dérivées première et seconde

(6) $$\frac{d\gamma}{d\text{pH}}=2{,}303\,\frac{m\gamma(1-\gamma)}{a-a\gamma+b\gamma},$$

(7) $$\frac{d^2\gamma}{d(\text{pH})^2}=5{,}302\,\frac{m^2\gamma(1-\gamma)[\gamma^2(a-b)-2a\gamma+a]}{(a-a\gamma+b\gamma)^3}.$$

On a $d\gamma/d\text{pH}\geqq 0$ car $0\leqq\gamma\leqq 1$, et des points d'inflexion pour

(8) $$\gamma_1=0, \qquad \gamma_2=1, \qquad \gamma_3=\frac{a-\sqrt{ab}}{a-b}.$$

L'autre racine de l'équation en γ^2 est impossible à cause de $0\leqq\gamma\leqq 1$. γ_1 et γ_2 correspondent aux extrémités de la courbe en S, γ_3 au point d'inflexion situé vers le milieu de la courbe, et le pH correspondant est calculé de (5)

(9) $$\text{pH}_{\text{inflexion}}=\frac{0{,}4343}{m}\left[(a-b)\,ln(a-b)\,C-ln\,K-ln\,\frac{(\sqrt{ab}-b)^b}{(a-\sqrt{ab})^a}\right].$$

Les pentes aux points d'inflexion seront calculées à partir de (6) et de (8) $d\gamma_1/d\text{pH}=d\gamma_2/d\text{pH}=0$; pour γ_3 on a

(10) $$\frac{d\gamma_3}{d\text{pH}}=2{,}303\,m\,\frac{a+b-2\sqrt{ab}}{(a-b)^2}.$$

Cas particuliers. — 1. Si $a=b$, on a

(6 *bis*) $$\frac{d\gamma}{d\mathrm{pH}}=2{,}303\frac{m}{a}\gamma(1-\gamma),$$

(7 *bis*) $$\frac{d^2\gamma}{d(p\mathrm{H})^2}=5{,}302\frac{m^2}{a^2}\gamma(1-\gamma)(1-2\gamma)$$

et aux points d'inflexion

(8 *bis*) $$\gamma_1=0,\qquad \gamma_2=1,\qquad \gamma_3=0{,}5;$$

(10 *bis*) $$\frac{d\gamma_1}{d\mathrm{pH}}=\frac{d\gamma_2}{d\mathrm{pH}}=0;\qquad \frac{d\gamma_3}{d\mathrm{pH}}=0{,}576\frac{m}{a},$$

avec

(9 *bis*) $$\mathrm{pH}_1=-\infty,\qquad \mathrm{pH}_2=+\infty,\qquad \mathrm{pH}_3=\frac{p\mathrm{K}}{m}.$$

2. Si $a=b=m=1$, on a

(6 *ter*) $$\frac{d\gamma}{d\mathrm{pH}}=2{,}303\gamma(1-\gamma),$$

(7 *ter*) $$\frac{d^2\gamma}{d(\mathrm{pH})^2}=5{,}302\gamma(1-\gamma)(1-2\gamma)$$

et, aux points d'inflexion

(8 *ter*) $$\gamma_1=0,\qquad \gamma_2=1,\qquad \gamma_3=0{,}5;$$

(10 *ter*) $$\frac{d\gamma_1}{d\mathrm{pH}}=\frac{d\gamma_2}{d\mathrm{pH}}=0,\qquad \frac{d\gamma_3}{d\mathrm{pH}}=0{,}576,$$

avec

(9 *ter*) $$\mathrm{pH}_1=-\infty,\qquad \mathrm{pH}_2=+\infty,\qquad \mathrm{pH}_3=\mathrm{pK}.$$

Il suffit donc que $a=b$ pour que le point d'inflexion de la courbe $\gamma=f(\mathrm{pH})$ coïncide avec le point de demi-transformation de A en B($\gamma=0{,}5$). C'est alors, et alors seulement, que la courbe $\gamma=f(\mathrm{pH})$ est symétrique. Lorsque a et b ne sont pas égaux, on obtient des courbes asymétriques pour $\gamma=f(\mathrm{pH})$, ou en général pour $X=f(\mathrm{pH})$, où X est la grandeur d'une propriété physique qui a une grandeur différente pour A et pour B. Ce genre de courbes asymétriques pour des variations de propriétés physiques en fonction du pH a été fréquemment décrit (par exemple Jander et ses élèves; Carpéni, Souchay, Foucherre) [1]. Des tangentes d'inflexion verticales sont impossibles à cause des équations (10) et (10 *bis*).

On aura donc, dans une polymérisation par les ions H^+, des courbes asymétriques et inversement, une *courbe de propriétés* asymétrique permettra de conclure à une polymérisation. La polymérisation par les ions hydrogène peut

---

[1] *Comptes rendus* des dernières années.

être considérée comme un cas particulier de phénomènes plus généraux développés dans la théorie de F. Vlès ([3]) sur la stabilité moléculaire en fonction du pH.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les transformations de la vatérite naissante au contact de sa liqueur-mère.* Note (*) de MM. **René Faivre** et **Robert Wallaeys**, présentée par M. Pierre Jolibois.

Nous avons déjà montré ([1]) ([2]) que l'on obtient la vatérite, forme la plus instable de CO_3Ca, cristallographiquement et chimiquement très pure, en effectuant vers 30° la réaction de double décomposition de $CaCl_2$ et de CO_3K_2 (ou Na_2) en solutions normales, préalablement dégazées et additionnées de 10 % d'alcool, à condition de séparer très rapidement le précipité de sa liqueur-mère (filtration accélérée, lavages à l'alcool, puis à l'éther), de le dessécher très soigneusement (vide à $CaCl_2$, puis étuve à 150°) et de le laver ensuite dans de l'eau distillée dégazée pour le débarrasser des sels de potassium que les lavages à l'alcool et à l'éther ont incomplètement éliminés.

Cette vatérite pure et sèche est très stable. Elle ne se transforme en calcite que lorsqu'on la place dans des conditions relativement sévères : pyrolyse au delà de 350°, contact prolongé avec une solution de CO_2 dans l'eau.

Par contre, la vatérite naissante se transforme en quelques minutes soit en calcite, soit en un mélange de calcite et d'aragonite au contact de l'eau; la vatérite mal desséchée se transforme en quelques semaines ou en quelques mois en calcite, en aragonite ou en mélanges de ces deux variétés. Ce sont ces deux dernières propriétés qui justifient le mode opératoire un peu compliqué décrit ci-dessus.

Pour étudier les transformations de la vatérite naissante, nous avons effectué la réaction

$$\underset{\text{(ou Na}_2\text{)}}{CO_3K_2} + CaCl_2 \rightarrow \underset{\swarrow}{\underline{CO_3Ca}} + 2\,KCl$$

à partir de solutions contenant 10 % d'alcool et soigneusement dégazées, à trois températures convenablement choisies, soit 25°, 30°, 35°.

Au cours de chacune de ces trois expériences, nous agitons énergiquement la suspension de CO_3Ca de façon à éviter toute séparation par différences de densité et nous prélevons, à intervalles réguliers (0, 1/2, 1, 3/2, 2 minutes, etc.),

---

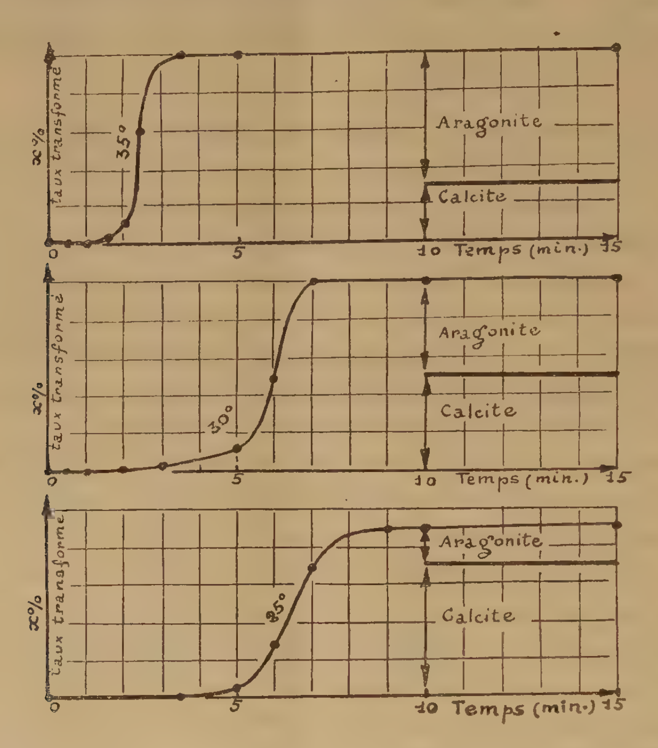
([3]) *Arch. Phys. Biol.*, 5, 1926, p. 1 et 14, 1937, p. 281.

(*) Séance du 10 juillet 1950.

([1]) R. Faivre, *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 140.

([2]) R. Faivre et G. Chaudron, *XIe Congrès International de Chimie pure et appliquée*. Londres, 1947, 352/1.

une fraction du précipité que nous plaçons dans de l'alcool à 96°, puis desséchons et purifions dans les conditions décrites ci-dessus pour la vatérite pure. Grâce à des clichés de Debye-Scherrer très soignés (¹)(²) et à un étalonnage préalable effectué à l'aide de mélanges des trois formes de CO_3Ca en proportions connues, nous dosons les trois variétés de CO_3Ca dans les différents précipités.



Cinétique des transformations de la vatérite naissante au contact de sa liqueur-mère, à 25°, 30° et 35° : en ordonnées, x, taux de vatérite transformée en % ; en abscisses, le temps en minutes.

Les courbes de la figure 1 résument cette étude. Elles montrent que la vatérite ne se transforme pas dès sa naissance. Une période d'induction de 4 minutes à 25°, 3 minutes à 30° et 1 minute à 35° est nécessaire pour que la transformation s'amorce; mais dès qu'elle est amorcée, l'évolution du précipité se poursuit très rapidement. Comme dans les transformations par pyrolyse sèche de l'aragonite et de la vatérite (³), c'est un mécanisme de formation et de croissance de germes qui règle le phénomène.

La calcite et l'aragonite ne se forment pas simultanément aux dépens de la vatérite : la calcite apparaît au début, l'aragonite à la fin de la transformation. Les proportions de ces deux variétés varient beaucoup avec la température :

(³) MM. Pruna, R. Faivre et G. Chaudron, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 398 et *Bull. Soc. Chim. France*, 3-4, 1949, p. D.124; *Colloque International des réactions dans l'état solide*. Paris, 1948.

on obtient 70 % de calcite à 25°, 30 % à 35°; projetée dans de l'eau distillée, dégazée et maintenue à 60°, la vatérite naissante se transforme totalement en aragonite.

Ces expériences confirment les mécanismes de formation de la calcite et de l'aragonite par l'intermédiaire de la vatérite décrits par l'un d'entre nous ([1]). Elles montrent la valeur relative des résultats obtenus par des auteurs qui ont négligé l'évolution du précipité en fonction du temps ([4]).

Nous retrouvons le fait que la stabilité apparente d'une forme métastable n'est pas un caractère fondamental, spécifique de cette forme : elle dépend de très nombreux facteurs, parfois impondérables, tels que la présence de germes, la grosseur et le degré de perfection des cristaux ([5]), leurs propriétés superficielles, la présence de traces d'impuretés (ici H_2O et CO_2), etc.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'hydrogénation des esters cétoparaconiques.* Note (*) de MM. **Henry Gault** et **Henry Gottiniaux**, transmise par M. Marcel Delépine.

Cette Note a trait à l'hydrogénation des esters γ-alcoyl et γ-aryl-α-cétoparaconiques (I) obtenus par condensation de l'ester oxalacétique avec différents aldéhydes : formol (R = H), œnanthol ($R = C_6H_{13}$), benzaldéhyde ($Ar = C_6H_5$) suivant les conditions expérimentales indiquées par l'un de nous ([1]).

Il nous a paru, en particulier, intéressant d'étudier le comportement du groupement C = O et du complexe olidique que renferment ces esters, vis-à-vis d'agents hydrogénants tels que l'amalgame de sodium et l'hydrogène moléculaire en présence de nickel Raney.

Voici les principaux résultats que nous avons obtenus au cours de ces recherches :

1. Hydrogénation par l'amalgame de sodium. — *a. Ester α-cétoparaconique* (R = H). — On obtient, en milieu acide, exclusivement l'ester α-hydroxyparaconique (II) huile jaune ($E_{0,01}$ 100°; Rdt 75 %); en milieu basique un mélange de l'ester (II) et de l'acide correspondant (paillettes blanches : F 186°, Rdt 5 %) sous forme de sel alcalin.

b. Ester γ-phényl α-cétoparaconique ($Ar = C_6H_5$). — Wislicenus étudiant

(4) W. L. de Keyser et L. de Gueldre, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 59, 1950, p. 40-71.

(5) G. Lucas, *Bull. Soc. Franç. Minéralogie*, 70, 1947, p. 185.

(*) Séance du 10 juillet 1950.

(1) H. Gault et R. Durand, *Comptes rendus*, 216, 1943, p. 848; H. Gault et G. Fishhof, *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 1299; H. Gault et J. Suprin, *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 86; H. Gault et R. Ritter, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 816.

l'hydrogénation de cet ester ([2]), avait obtenu, en milieux aqueux et basique, l'ester-alcool (III).

En opérant en milieu alcoolique-alcalin, nous avons obtenu un mélange de l'ester (III) (F 87°, Rdt 78 %) et de l'acide correspondant (F 115°, Rdt 3 %) sous forme de sel alcalin.

En milieu alcoolique-acide, l'ester phénylcétoparaconique reste inaltéré.

c. *Ester γ-hexyl α-cétoparaconique* ($R = C_6H_{13}$). — En milieu acide, cet ester n'est pas hydrogéné; en milieu basique, l'hydrogénation conduit à un mélange de l'ester (IV) (E_2 130°, Rdt 70 %) et de l'acide correspondant (F 105°, Rdt 5 %) sous forme de sel alcalin.

En milieu alcalin, la fonction cétone seule est hydrogénée, le complexe olidique restant inaltéré.

(I): OC—CH—$COOC_2H_5$; OC—CH—$R(Ar)$; O

(II): HO—CH—CH—$COOC_2H_5$; OC—CH_2 ; O

(III): HO—CH—CH—$COOC_2H_5$; OC—CH—C_6H_5 ; O

(IV): HO—CH—CH—$COOC_2H_5$; OC—CH—C_6H_{13} ; O

2. Hydrogénation catalytique en présence de nickel Raney. — Sous la pression de 100^{kg} et à la température de 100°, on obtient essentiellement les monoesters des acides maliques β-substitués, par ouverture du noyau olidique entre l'oxygène et le groupement méthylène voisin.

Lorsque le solvant employé est l'alcool, le monoester formé s'estérifie partiellement en diester.

OC—CH—$COOC_2H_5$; OC—CH—R ; O H H → HO—CH—CH—$COOC_2H_5$; OC ; CH_2—R ; $OH(C_2H_5)$

a. *Ester α-cétoparaconique* (R=H). — On obtient les esters de l'acide β-méthylmalique, et en particulier, avec l'alcool comme solvant, un mélange du diester (E_{27} 147°, Rdt 35 %) et du monoester (E_3 150° déc., Rdt 5 %); avec l'acétate d'éthyle comme solvant, exclusivement le monoester (Rdt 67 %). L'acide β-méthylmalique obtenu par saponification fond à 120°.

b. *Ester γ-phényl α-cétoparaconique* ($Ar=C_6H_5$). — On obtient les esters de l'acide β-benzylmalique : avec l'alcool comme solvant, un mélange du diester

([2]) Wislicenus, *Ber.*, 24, 1891, p. 3416.

(E_3 45°, Rdt 39 %) et du monoester (VI) (E_4 120° déc., Rdt 4 %); avec l'acétate d'éthyle comme solvant, exclusivement le monoester, (Rdt 54 %). L'acide β-benzylmalique obtenu par saponification fond à 153°.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude chimique et pharmacologique de quelques nouveaux dérivés de la morphine.* — Note (*) de MM. **Pierre Chabrier, René Giudicelli** et Mlle **Kirstin Kristensson**, transmise par M. Marcel Delépine.

Les auteurs ont préparé le dibromométhylate (III) et le dérivé dihydrogéné (IV) (hydrogénation catalytique en présence de Ni Raney) d'un nouvel éther phénolique de la morphine. L'étude pharmacologique de ces composés, faite comparativement à celle des dérivés correspondants de la morphine et de la codéine, a montré, notamment, que (III) est doué d'un intense pouvoir curarisant.

Dans un précédent Mémoire ([1]) nous avons décrit et étudié les propriétés pharmacologiques de quelques nouveaux éthers phénoliques de la morphine [formule (I)] et plus spécialement la morpholyléthylmorphine (M. E. M.) [formule (II)] en raison des particularités de cette substance.

O . . . { H (I) ; $CH_2CH_2N\langle\rangle O$ (II) ; CH_3 (V)
O
OH.CH
CH
CH
N CH_3

O $CH_2.CH_2.N\langle\rangle O$
Br CH_3
O
OH.CH
CH
CH
N CH_3
Br CH_3
(III)

O $CH_2.CH_2.N\langle\rangle O$
O
OH.CH
CH_2
CH_2
N CH_3
(IV)

(*) Séance du 17 juillet 1950.

([1]) *Ann. Pharm. Fr.*, 8, 1950, p. 261.

Dans cette Note nous décrirons deux dérivés de ce nouvel éther de la morphine : son produit d'addition avec le bromure de méthyle, en l'espèce le dibromométhylate [formule (III)] et son dérivé dihydrogéné [formule (IV)]. Nous comparerons, en outre, les propriétés pharmacologiques essentielles de ces nouvelles substances à celles des dérivés correspondants déjà connus de la morphine et de la codéine [formule (V)].

Dibromométhylate de morpholyléthylmorphine [composé (III)]. — Cette substance s'obtient très facilement (Rt = 94 %) par action d'un léger excès de bromure de méthyle sur une solution chloroformique de morpholyléthylmorphine F 298-300°.

Analyse. — Br % : calculé, 26,36; trouvé, 26,20.

Dérivés d'hydrogénation. — La morphine et ses éthers phénoliques ont été hydrogénés par Oldenberg (²) puis Freud (³) en présence de Pd.

Nous avons utilisé le nickel de Raney comme agent catalytique en opérant, soit en milieu aqueux à partir des sels d'alcaloïdes (chlorhydrate, acétate), soit en milieu alcoolique tenant en solution l'alcaloïde lui-même. Dans les deux cas, l'hydrogénation s'est réalisée facilement.

La dihydromorpholyléthylmorphine [formule (IV)] fond à 52°. Elle est très soluble dans l'eau, l'alcool, l'acétone et le chloroforme.

Le tableau ci-dessous donne les constantes et quelques propriétés pharmacologiques de ces différents composés.

		LD 50 chez la souris. Voies		Activité		Dose curarisante		Cathatonus de la queue après inject. sous-cutanée de dose $\frac{LD\ 50}{5}$
Composés.	P F (°C).	intra-veineuse.	sous-cutanée.	inhibitrice respiratoire à la dose de 0,001 g/kg, voie intra-vein.	convulsivante.	par kg de lapin.	par g de grenouille.	(phénomène de Straub).
		g	g			g		
Morphine (base)........	230	0,135	0,37	+++	+			+++
Bromométhylate........	287–289	0,052	0,345	+	(+)	0,153	400γ	o
Chlorhydrate de dihydro.	151–153	0,05	0,08	+++	+			++
Codéine (base)..........	155	0,06	0,134	++	+++			o
Bromométhylate........	298	0,055	0,365	+	+	0,162	200γ	o
Dihydrocodéine.........	62	0,08	0,135	++	++			(+)
Morpholyléthylmorphine (base)...............	91	0,23	1,01	++	(+)			o
Dibromométhylate......	298–300	0,008	0,0325	(+)	(±)	0,012	2γ	o
Dihydro. M. E. M.......	52	0,23	0,540	++	o			o

L'examen de ce tableau montre que :

1° Le dibromométhylate de M. E. M. est environ 30 fois plus toxique que

(²) *Ber. D. Chem. Ges.* 44, 194 , p. 1829.

(³) *J. Prakt. Chem.* 101, 1921, p. 12.

la M. E. M., tandis que la toxicité des monobromométhylates de morphine et de codéine est respectivement une fois et 0,36 fois celle des alcaloïdes générateurs.

L'ordre décroissant des toxicités qui, pour les bases, est

Codéine > morphine > M. E. M.,

se trouve inversé quand on considère les toxicités des bromométhylates.

Le fait est d'autant plus remarquable que la M. E. M. est elle-même, par voie sous-cutanée, notamment 7,5 fois moins toxique que la codéine.

2° La bromométhylation de la morphine, de la codéine et de la M. E. M. : *a*. réduit notablement en intensité et en durée l'activité inhibitrice respiratoire des alcaloïdes générateurs; *b*. diminue leur pouvoir convulsivant; *c*. va de pair avec l'apparition de propriétés curarisantes; toutefois, ces dernières sont environ 10 fois plus puissantes chez le Lapin (test de la chute de la tête) pour le dibromométhylate de M. E. M. que pour les monobromométhylates de morphine et de codéine.

Des recherches en cours préciseront le rapport entre la fixation d'une deuxième molécule de bromure de méthyle et l'effet curarisant.

3° Le phénomène de Straub, observé au moyen de la dihydromorphine et de la dihydrocodéine (comme avec la morphine, quoique diminué) n'a pu être observé au moyen de la dihydromorpholyléthylmorphine.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de quelques amines sur le méthacrylate de méthyle*. Note (*) de M. **Paul Bieber**, transmise par M. Marcel Delépine.

L'action des amines R_2NH sur les esters non saturés $R'CH = CR''CO_2R'''$ permet d'envisager la formation d'un composé d'addition, le β-amino-ester $R'CH(NR_2)CHR''CO_2R'''$ (I), d'un composé de substitution, l'amide non saturée $R'CH = CR''CONR_2$ (III) et d'un dérivé résultant des deux effets, l'amide β aminée $R'CH(NR_2)CHR''CONR_2$ (II). De nombreuses réactions de ce genre sont connues, plus particulièrement dans le cas des acrylates [1], mais il subsistait assez d'incertitude sur les relations réciproques entre les trois types de produits formés. Nous avons soumis à une étude systématique le cas des méthacrylates, assez peu connu [2]. Nous avons ainsi pu préciser les relations entre les trois réactions.

Par action de la pipéridine les trois produits prévus ont pu être isolés. Dès la température ordinaire, une molécule de pipéridine se fixe sur une molécule de méthacrylate par une réaction faiblement exothermique, et qui répond

(*) Séance du 17 juillet 1950.

(1) Binovic, *Bull. Soc. Chim.*, 1949, p. 206 et Thèse, Strasbourg, 1949.

(2) Howton, *J. org. Chem.*, 10, 1945, p. 277.

à un mécanisme nucléophile. Le β-pipéridinoisobutyrate de méthyle (I′) $C_{10}H_{19}O_{2}N$ est isolé par distillation sous vide, $É_{18}$ 102-103°; n_D^{24} 1,4488; d_4^{24} 0,9618; $RM_{tr.}$ 51,59; $RM_{cal.}$ 51,79. Rdt 90 %.

L'addition de la pipéridine est une réaction réversible. (I′) se décompose en pipéridine et méthacrylate à 155° sous 80^mm^. (I′) forme des composés d'addition cristallisés : picrate F 103°, oxalate acide F 136°, chlorhydrate F 156°. (I′) est facilement hydrolysable par l'eau froide avec production de $C_5H_{10}NCH_2CH(CH_3)COOH$, F 108°. L'hydrolyse par HCl aqueux donne son chlorhydrate F 162-163°. (I′) n'est dosable alcalimétriquement qu'en milieu alcoolique absolu.

La méthode de réduction de Bouveault et Blanc est applicable à (I′). Le pipéridino-3 méthyl-2 propanol est isolé avec un rendement de 63 %. $É_{13}$ 100°; $n_D^{11,5}$ 1,467; $d_4^{11,5}$ 0,9311; $RM_{tr.}$ 46,83; $RM_{cal.}$ 47,05. Il donne des composés d'addition : un chlorhydrate hygroscopique F 145-146°, un picrate F 107°, un iodométhylate F peu net 92-95°. Le chlorure de benzoyle réagit pour former le dérivé benzoylé dont le chlorhydrate a été isolé. F 191°.

Ce n'est que vers 100° qu'intervient une deuxième molécule de pipéridine. On observe la distillation de CH_3OH et l'on obtient

$$C_5H_{10}NCH_2CH(CH_3)CONC_5H_{10} \text{ (II′)};$$

F 44-45°; $É_2$ 150-154°. (II′) donne des dérivés cristallisés : chlorhydrate F 189-190°, picrate F 128°, oxalate acide F 146°. (II′) est toujours accompagné de quantités variables de $CH_2=C(CH_3)CONC_5H_{10}$(III′); $É_{16}$ 117°; $n_D^{23,5}$ 1,487; $d_4^{23,5}$ 0,9826; $RM_{tr.}$ 44,78; $RM_{cal.}$ 45,06.

Par chauffage vers 200°, (II′) se décompose totalement en pipéridine et (III′). (III′) à température ordinaire ou à 80° ne fixe pas la pipéridine sur la double liaison pour donner (II′). (III′) est identifié par synthèse. Par l'acide méthacrylique et PCl_3 en présence de CuCl, on obtient le chlorure d'acide ($É_{760}$ 96°, Rdt 82 %) qui, avec la pipéridine, donne (III′). L'action du magnésien de la pipéridine sur le méthacrylate conduit également à (III′) (rendement 19 %).

Ainsi il est démontré que, des deux fonctions capables de réagir sur l'amine, c'est le groupe éthylénique qui est saturé avant la réaction de la fonction ester. Les composés du type (III) ne se forment pas d'une façon primaire, mais résultent d'une dissociation.

D'autres amines, dont l'action est moins aisée, permettent de confirmer cette conclusion. La diéthylamine ne s'additionne que vers 120°. Nous attribuons cet effet à l'encombrement de la diéthylamine, bien plus grand que celui de la pipéridine. On isole avec un rendement de 65,5 % le composé d'addition (I″) : $(C_2H_5)_2NCH_2CH(CH_3)COOCH_3$; $É_{15}$ 77°; n_D^{22} 1,425; d_4^{22} 0,9005; $RM_{tr.}$ 49,17; $RM_{cal.}$ 49,37; picrate F 90-90,5°.

L'addition de l'amine est réversible. (I″) est hydrolysé facilement par l'eau en donnant l'aminoacide correspondant F 84-86°.

A 200° l'action de l'amine sur la fonction ester coïncide avec une régénération partielle de la double liaison, grâce à la réversibilité de la réaction. Ainsi on isole 22,5 % de diéthylamide de l'acide β (diéthylamino) isobutyrique (II″) $C_{12}H_{26}ON_2$, $É_{15}$ 127-128°; n_D^{24} 1,453 ; d_4^{24} 0,889; $RM_{tr.}$ 65,14; $RM_{cal.}$ 65,5 et 28 % de polymère de la diéthylamide méthacrylique (III″). La dissociation de II″ est lente, même à 280°. Le type amide apparaît donc plus stable que le type ester qui se dissocie déjà sensiblement à 150°.

L'aniline, dont l'effet nucléophile est diminué par mésomérie, est encore moins active et ne se fixe que vers 200° en tube scellé. On isole 6,2 % de β anilinoisobutyrate de méthyle (I‴) $C_{11}H_{15}O_2N$ ($É_{15}$ 152°; n_D^{17} 1,5375; d_4^{17} 1,075), 17,6 % de β anilinoisobutyranilide (II‴), F 122° et 2,7 % d'anilide de l'acide méthacrylique (III‴), F 87°. (I‴) est identifié par analyse et par préparation de l'oxalate acide cristallisé F 120°. (I‴) n'est pas hydrolysable par l'eau à 140°. Comme dans d'autres cas analogues, l'addition d'aniline est favorisée par des catalyseurs (acide acétique). On peut envisager la formation d'un pont d'hydrogène entre le groupe OH du catalyseur et l'oxygène du carbonyle, ce qui accentue la charge positive du carbone destiné à fixer le réactif nucléophile. Ainsi on abaisse la température de la réaction à 125°, et l'on diminue la formation des dérivés (II‴) et (III‴). Le rendement en ester (I‴) est doublé. Par action de la chaleur, (I‴) ne perd pas l'aniline. La comparaison des trois amines montre que le départ thermique de l'amine est d'autant plus facile que l'addition a été plus aisée.

Enfin, dans le cas de l'éthylaniline, aucun des composés type (I) et (II) n'a pu être décelé. Le type (III) connu, présent en trop faible quantité, n'a pu être isolé qu'à l'état impur. Il est donc démontré que la facilité de l'addition des amines dépend à la fois de la basicité et de l'encombrement moléculaire. Les amines étudiées présentent une facilité d'action nettement décroissante dans l'ordre : pipéridine, diéthylamine, aniline, éthylaniline.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches d'analogues structuraux de la chloromycétine. VI. Synthèse de la N-dichloracétyl p-nitrophénylsérine.* Note de M[lle] **Denise Billet**, présentée par M. Maurice Javillier.

Dans une Note précédente [1] nous avons décrit la préparation de la paranitrophénylsérine (I), qui avait été antérieurement synthétisée par Dalgliesh selon une toute autre méthode [2]. Nous pensions que ces acides aminés, obtenus

---

(1) D. Billet, *Comptes rendus*, **230**, 1950, p. 1358-60.

(2) Dalgliesh, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 90-92.

par deux voies dissemblables, répondaient à une structure stéréochimique différente (formes thréo et érythro). Afin d'apporter une première preuve à l'hypothèse formulée, nous avons préparé les deux dérivés dichloracétylés respectifs de ces acides aminés (II) dans l'intention de tenter d'identifier les deux isomères d'après leur comportement vis-à-vis des cultures de *Shigella p-dysenteriæ*, par analogie avec la chloromycétine (III).

$NO_2-C_6H_4-CHOH-CH(NH_2)-COOH$ (I)

$NO_2-C_6H_4-CHOH-CH(NHCOCHCl_2)-COOH$ (II)

$NO_2-C_6H_4-CHOH-CH(NHCOCHCl_2)-CH_2OH$ (III)

$C_6H_5-CHOH-CH(NHCOCHCl_2)-COOH$ (IV)

En effet, les différences d'action entre les deux formes stéréo-isomères de l'acide aminé à groupement amine libre (I) sont trop faibles pour pouvoir constituer une preuve de structure et ne permettent d'apporter que des présomptions; tandis que l'augmentation du pouvoir bactéricide est beaucoup plus considérable lorsqu'on passe de la forme érythro de la chloromycétine de synthèse à son isomère thréo.

Diverses techniques de dichloracétylation ont dû être essayées et la synthèse préalable de la N-dichloracétylphénylsérine a dû être effectuée en tant que *modèle* du produit recherché [technique inspirée de Leuchs ([3])]. Les substances (II) et (IV) constituent de véritables analogues structuraux de la chloromycétine : (IV) permettant d'étudier l'influence du groupe $-NO_2$ et (II) ne différant de l'antibiotique naturel que par la substitution d'un groupement carboxyle — COOH à la fonction alcool primaire terminale $-CH_2OH$. Les essais biologiques sont en cours.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — *N-dichloracétylphénylsérine* (IV). — 5^g de β-phénylsérine sont dissous dans une solution alcaline de $2^g,5$ de soude dans 30^{cm^3} d'eau (soit $2^{mol},5$ de soude pour 1^{mol} de l'acide aminé). La solution est refroidie à $0° \pm 5°$, et $3^g,6$ de chlorure de dichloracétyle fraîchement distillé sont ajoutés goutte à goutte tandis que le mélange est agité mécaniquement et maintenu dans un bain de glace. Après l'introduction qui dure environ une heure, l'agitation est poursuivie pendant 10 minutes encore et la solution qui doit rester alcaline (0,5 N environ) est neutralisée par HCl 5 N.

Le produit est extrait deux fois à l'éther, celui-ci est chassé sous vide et le résidu est recristallisé dans l'eau (Rdt 3^g; F 170°).

Analyse : pr. $C_{11}H_{11}O_4NCl_2$. — Calculé %, C 45,7; H 3,7; trouvé %, C 45,41-45,17; H 3,70-3,57.

([3]) LEUCHS et SUZUKI, *Ber.*, 37, 1904, p. 3313.

N-dichloracétyl-p-nitrophénylsérine (II). — $0^g,244$ de *p*-nitrophénylsérine sont dissous dans une solution alcaline de $0^g,1$ de soude dans 3^{cm^3} d'eau et traités selon la technique précédente par $0^g,15$ de chlorure de dichloracétyle. Le produit est recristallisé deux fois dans l'eau [Rdt $0^g,1$; F 176° (pour les deux dérivés)].

Analyse : pr. $C_{11}H_{10}O_6N_2Cl_2$. — Calculé %, C 39,5; H 2,97; trouvé %, C 39,31 — 39,26; H 3,09 — 3,09.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de quelques amines de la série anthracénique.* Note de M. **Paulus de Bruÿn**, transmise par M. Jacques Tréfouël.

Le groupement amino a souvent une action physiologique. Aussi l'ai-je introduit dans la molécule du diméthyl-9.10 anthracène, par lui-même un faible carcinogène ([1]). Je l'ai introduit d'abord dans les groupements méthyles, ce qui donne des amines primaires du type (II), ensuite sur les noyaux latéraux, ce qui donne des amines aromatiques

Les amines primaires s'obtiennent par la réaction de Delépine ([2]). On connaît la grande facilité avec laquelle les diméthylanthracènes se laissent bromurer dans les méthyles ([3]). Les bromures primaires ainsi obtenus subissent facilement la réaction de Delépine [(I) → (II)].

CH_2Br — CH_2Br (I) $\xrightarrow[CH_3OH,\,HCl]{C_6H_{12}N_4}$ CH_2NH_2 — CH_2NH_2 (II)

J'ai effectué les bromurations dans le tétrachlorure de carbone ([4]) à — 10°. Les dibromures, peu solubles, précipitent. On ajoute alors un excès d'hexaméthylènetétramine dissous dans le chloroforme et chauffé 30 minutes à l'ébullition. On filtre et décompose par l'alcool méthylique contenant 15 à 20 % d'acide chlorhydrique sec, par brève ébullition.

Les diméthyl-9.10 anthracènes substitués suivants donnent une bromuration et une réaction de Delépine normales ([5]) : méthyl-2 (F 270°), éthyl-2 (F 231°), diméthyl-1.4 (F vers 130°), benz-1.2 (F 209°) ([3]), méthoxy-2

---

(1) Kenneway, Kenneway et Warren, *Cancer Research*, 2, 1942, p. 157.

(2) Delépine, *Bull.*, [3], 17, 1897, p. 290; Delépine et Jaffeux, *Bull.*, [4], 31, 1922, p. 111.

(3) Badger et Cook, *J. Chem. Soc.*, 1939, p. 802.

(4) Wittig, *Chem. Ber.*, 81, 1948, p. 368; *Ann.*, 555, 1944, p. 138.

(5) Entre parenthèses les points de fusion des dibromures. Les chlorhydrates ne fondent pas au-dessous de 300°.

(F 222°), diméthoxy-1.3 (F > 300°), diméthoxy-2.6 (dibromure non isolé) chloro-1 (F 227°), chloro-2 (F 253°), dichloro-2.6 (F > 300°), dichloro-2.7 (F 281°), et le diméthylanthracène lui-même (F > 300°) ([3]).

Il n'est pas toujours facile de séparer les chlorhydrates du chlorure d'ammonium qui les accompagne. Ceci est possible quand ces sels sont un peu solubles dans l'alcool (chloro-1, benz-1.2) ou quand ils se laissent recristalliser directement dans l'eau (méthoxy-2 et diméthylanthracène lui-même), mais quand ils sont insolubles dans l'alcool et solubles en toute proportion dans l'eau (éthyl-2), le problème est plus difficile. La modification de Reichert et Dornis ([6]) propose une solution à ce léger inconvénient de la réaction de Delépine : quand on introduit du SO_2 dans une solution aqueuse à 30° du complexe du dibromométhyl-9.10 anthracène avec l'hexaméthylènetétramine le corps de Reichert précipite. Filtré et décomposé par l'acide chlorhydrique concentré, il fournit le chlorhydrate, cette fois exempt de NH_4Cl, mais les rendements ne sont pas quantitatifs.

Les bases sont des corps généralement très instables. Celles du chloro-1 et méthoxy-2 ne s'obtiennent qu'à l'état de produits amorphes insolubles. Par contre, celles de l'éthyl-2 F 80° et du diméthylanthracène lui-même F 234° (alcool) sont relativement stables. La base de l'éthyl-2 est intéressante à cause de sa solubilité singulièrement élevée dans l'eau.

Cas particuliers. — Une très grande réactivité est manifestée par le tétraméthyl-1.4.9.10 anthracène. Bromuré à —10°, le dibromure précipite, mais se redissout après quelques heures. Si l'on ajoute cependant l'hexaméthylènetétramine peu après la fin de la bromuration, on obtient le complexe habituel qui donne à son tour une réaction de Delépine normale. Par contre le triméthyl-2.9.10 chloro-1 anthracène montre une très faible réactivité. Le corps ne réagit qu'avec une seule molécule de brome (dans l'acide acétique : F 216°).

Notons au passage une extension de la réaction de Delépine. Cette réaction était limitée aux bromes primaires. Une réaction d'halogènes secondaires, bien incomplète encore, n'a été observée par Delépine ([2]) que dans le cas de l'iodure d'isopropyle, le bromure de cyclohexyle ne donnant aucune réaction. Cependant, dans le tétrabromure du dibromo, méthyl-9.10 anthracène ([7]), non seulement les bromes primaires réagissent avec le $C_6H_{12}N_4$ mais les bromes secondaires participent également à la formation du complexe, qui donne une réaction de Delépine normale. J'ai ensuite vérifié que le tétrabromure du dichloro-9.10 anthracène donne également un complexe avec le $C_6H_{12}N_4$. Il en est de même pour le bromo-9 fluorène ([4]). Il semble donc se dégager de ces quelques observations, que les bromes secondaires en position allylique, donc voisins d'une double liaison, donnent aussi une réaction de Delépine, c'est-à-dire ces positions mêmes qui sont susceptibles de bromuration par la bromosuccinimide ([4]). Notons d'ailleurs le fait curieux que la bromosuccinimide elle-même donne une réaction de Delépine.

Les amines aromatiques s'obtiennent par la transposition de Beckmann des oximes des dérivés acétylés ([7]) effectuée par un mélange d'anhydride acétique et d'acide acétique (2:5) saturé d'acide chlorhydrique sec, au bain-marie, suivie d'hydrolyse alcaline. On obtient ainsi : le *diméthyl-9.10 amino-2 anthracène* F 167° (alcool), *dérivé acétylé* F 251° et 263° (benzène), le *triméthyl-2.9.10 aminoanthracène* F 168° (alcool) *dérivé acétylé* F 261° (benzène-alcool)

([6]) Reichert et Dornis (1941). Travail non publié. Communication privée du Professeur Reichert (*Cf.* Reichert et Baege, *Die Pharmazie*, 2, 1947, p. 451).

([7]) De Bruyn; *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 1809 et 1953; 230, 1950, p. 664.

et le *diméthyl-9.10 chloro-2 aminoanthracène* F 157° (alcool) *dérivé acétylé* F 256° (benzène). Rendement : 40 %.

Il a été fait mention ci-dessus de l'emploi de quelques nouveaux méthylanthracènes, en premier lieu le *tétraméthyl-1.4.9.10 anthracène* que Sandin et Kitchen ([8]) n'ont pu obtenir. J'ai obtenu le corps sans difficulté par ma méthode ([7]). Cristallisé de l'alcool il fond à 101°, le picrate fond à 99°. A l'état solide le carbure est parfaitement stable. Ensuite les diméthyl-9.10 anthracènes substitués suivants : *diméthoxy-1.3* F 116° (alcool) [même réserve sur la structure que pour l'isomère-1.4 ([7])], *picrate* F 159° (benzène), *diméthoxy-2.6* F 218° (benzène), *picrate* F 158° (benzènealcool), *dichloro-2.6* F 176° (acide acétique), *dichloro-2.7* F 128° (alcool), *picrate* F 135° et 151° (alcoolbenzène). Notons enfin que l'action du CH_3MgBr sur la benzile et sur l'anisile, suivie de réduction, donne des corps fondant à 117° et à 68° (alcool).

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Les coïncidences fortuites dans la méthode des différences vectorielles.* Note de M. **Julio Garrido**, transmise par M. Charles Mauguin.

J'ai montré dans une Note précédente ([1]) que la transformée de Patterson peut servir, au moins en théorie, à déterminer directement la structure des cristaux par la considération des différences entre les divers vecteurs qui définissent les pseudo-atomes de la transformée. MM. J. Clastre et B. Gay, dans une Communication ([2]) présentée à la même séance que la mienne, sont arrivés à des conclusions analogues et ont signalé l'influence de certains éléments de symétrie sur la déduction de la structure par cette méthode. Ces deux Notes ont fait l'objet d'une remarque de M. Mauguin ([3]) où il souligne l'intérêt de l'étude des coïncidences fortuites qui peuvent se présenter entre les diverses différences vectorielles, coïncidences qui peuvent créer des difficultés pour l'application de la méthode.

Les coïncidences fortuites dans la méthode des différences vectorielles sont dues à l'existence dans la maille de *vecteurs interatomiques équipollents*.

Prenons comme exemple le cas très simple de l'existence de centres de symétrie; dans ce cas, tous les vecteurs interatomiques, sauf ceux qui unissent deux atomes équivalents par rapport à un centre de symétrie, ont un autre équipollent dans la maille. Si la structure possède par maille un atome placé au centre de symétrie et 2N atomes en position générale, le tableau des vecteurs interatomiques aura la forme :

([8]) *J. Am. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 1305.

([1]) *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1878.

([2]) *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1876.

([3]) *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1879.

0	$\mathbf{v}_1$	$\mathbf{v}_2$	...	$\mathbf{v}_N$	$-\mathbf{v}_1$	$-\mathbf{v}_2$	...	$-\mathbf{v}_N$
$-\mathbf{v}_1$	0	$\mathbf{v}_2-\mathbf{v}_1$	...	$\mathbf{v}_N-\mathbf{v}_1$	$-2\mathbf{v}_1$	$-(\mathbf{v}_2+\mathbf{v}_1)$	...	$-(\mathbf{v}_N+\mathbf{v}_1)$
$-\mathbf{v}_2$	$\mathbf{v}_1-\mathbf{v}_2$	0	...	$\mathbf{v}_N-\mathbf{v}_2$	$-(\mathbf{v}_1+\mathbf{v}_2)$	$-2\mathbf{v}_2$	...	$-(\mathbf{v}_N+\mathbf{v}_2)$
.....	....	....	...	.	....	....	...	....
$-\mathbf{v}_N$	$\mathbf{v}_1-\mathbf{v}_N$	$\mathbf{v}_2-\mathbf{v}_N$	...	0	$-(\mathbf{v}_1+\mathbf{v}_N)$	$-(\mathbf{v}_2+\mathbf{v}_N)$	...	$-2\mathbf{v}_N$
$\mathbf{v}_1$	$2\mathbf{v}_1$	$\mathbf{v}_1+\mathbf{v}_2$	...	$\mathbf{v}_1+\mathbf{v}_N$	0	$-(\mathbf{v}_1-\mathbf{v}_2)$	...	$\mathbf{v}_1-\mathbf{v}_N$
$\mathbf{v}_2$	$\mathbf{v}_2+\mathbf{v}_1$	$2\mathbf{v}_2$	...	$\mathbf{v}_2+\mathbf{v}_N$	$\mathbf{v}_2-\mathbf{v}_1$	0	....	$\mathbf{v}_2-\mathbf{v}_N$
..	....	....	...	....	....	....	...	.
$\mathbf{v}_N$	$\mathbf{v}_N+\mathbf{v}_1$	$\mathbf{v}_N+\mathbf{v}_2$	...	$2\mathbf{v}_N$	$\mathbf{v}_N-\mathbf{v}_1$	$\mathbf{v}_N-\mathbf{v}_2$	...	0

Certains vecteurs (au nombre de $4N^2-2N$) sont répétés deux fois, tandis que d'autres (au nombre de $2N$) ne le sont qu'une seule fois. La déduction de la structure est différente selon le vecteur qui est choisi pour calculer les différences vectorielles. Si l'on emploie un vecteur qui se trouve une fois sur le tableau (par exp. $2\mathbf{v}_2$), on trouve directement la structure (Clastre et Gay). (Les vecteurs de la ligne qui passe par $2\mathbf{v}_2$ étant les mêmes que ceux de la colonne qui passe également par $2\mathbf{v}_2$.) Si nous choisissons pour déduire la transformée réduite un vecteur tel que $\mathbf{v}_1-\mathbf{v}_2$ qui se trouve deux fois sur le tableau, la transformée aura $4N-2$ pseudoatomes. Le passage de la transformée réduite à la structure peut être fait par deux chemins différents :

1° Avec un vecteur tel que $2\mathbf{v}_1$ qui est présent une seule fois on obtient la structure;

2° Avec un vecteur qui se trouve deux fois sur le tableau (p. exp. $\mathbf{v}_1-\mathbf{v}_N$) on sépare les vecteurs qui définissent la structure *plus un atome parasite* (donné dans notre cas par le vecteur $\mathbf{v}_2-\mathbf{v}_N$).

L'existence de vecteurs interatomiques équipollents peut donc faire apparaître des *atomes parasites* dans la structure déduite. Pour connaître celle-ci, il faut savoir les éliminer.

Si l'on calcule les différences vectorielles entre les vecteurs sélectionnés lors de la deuxième transformation et le vecteur qui définit un atome parasite, on obtient des différences qui, en général, ne sont pas des vecteurs de la transformée. Les coïncidences qui peuvent se produire définissent une structure sans aucun rapport, en nombre d'atomes, symétrie et transformée de Patterson avec la structure cherchée. Par contre une troisième transformation par différences vectorielles en prenant un vecteur qui définit un atome de la structure fait en général disparaître les atomes parasites. Si après cette troisième transformation on a encore des atomes parasites il faudrait faire une quatrième transformation et ainsi de suite.

GÉOLOGIE. — *Sur les migmatites de la plaine des Zenaga (Région de Tazenakht, Maroc).* Note de MM. **Georges Choubert** et **Philippe Morin**, présentée par M. Paul Fallot.

Le problème des gneiss et des zones d'injection dans les micaschistes de la plaine des Zenaga a déjà attiré l'attention de J. Bondon (1) et L. Neltner (2). Un peu plus tard (1936-1937), l'un de nous (G. Ch.) a également observé les mêmes phénomènes, mais s'est attaché surtout à l'étude des granites de cette région. Ces granites se répartissent entre deux venues (3) dont l'une, plus ancienne (*venue d'Azguemerzi*), a donné des granites sombres, localement porphyroïdes, l'autre, plus récente (*venue de Tazenakht*), des granites leucocrates à mica blanc, prenant souvent une structure granulitique. Ces deux venues caractérisent l'avant-dernière chaîne précambrienne dont le matériel sédimentaire appelé *Précambrien I* ou *série des Zenaga* est formé de micaschistes (à séricite, à muscovite ou à chlorite) passant à des schistes feldspathisés ou à des gneiss d'injection.

A Taghdout (bordure nord de la plaine), ces formations sont recouvertes en discordance indubitable par le *Précambrien II* (4), ce qui ne laisse aucun doute sur leur âge ancien.

A Timgharghine, dans la partie sud de la plaine, le granite de l'Adrar (venue de Tazenakht) a émis une série de lentilles de pegmatites à muscovite, connues dès avant 1936. Leur exploitation a donné lieu à des études nouvelles à partir de 1946 (Ph. Morin en compagnie de J. Bouladon, G. Jouravsky, F. Permingeat et E. Raguin). Au cours d'une tournée récente, nous avons cherché à coordonner les observations antérieures. Cette étude est rendue difficile par le très large développement des formations quaternaires.

Il semble que l'on puisse distinguer trois groupes d'injections dans la série des micaschistes de cette région.

1° Le groupe le plus récent est formé d'injections granitiques, aplitiques ou pegmatitiques pouvant former des filonnets, filons ou lentilles de quelques centimètres à plusieurs mètres de largeur. On peut les rencontrer dans toutes les formations antérieures à la venue granitique leucocrate. Le long de la bordure sud de la plaine, entre le Tizi n'Haroun et le Tizi Msouf (4^{km}), où la série des micaschistes prend un aspect de gneiss rubanés, ils s'injectent parallèlement à ceux-ci. En outre, on observe une nette augmentation de ces injections en s'approchant du granite leucocrate de Tizi Msouf. Cette série d'injections,

(1) *C. R. S. Soc. Géol. Fr.*, n° 8, 1935, p. 116-118.

(2) *Notes et Mém. Serv. Mines et Carte Géol. Maroc*, n° 42, 1935.

(3) *Comptes rendus*, 220, 1945, p. 289-291 et 221, 1945, p. 249-251.

(4) *Comptes rendus*, 220, 1945, p. 561-563.

dont certains faciès peuvent être assimilés aux diadysites, est donc liée à la venue de Tazenakht.

Cependant certains massifs de cette venue (Massif de l'Adrar) se présentent sous forme de granites circonscrits et discordants, et, dans ce cas, ne donnent que de grosses injections filoniennes (aplitiques ou pegmatitiques) localisées à leur bordure. Les lentilles de pegmatites à muscovite et béryl sont en liaison avec des massifs de ce genre.

2° Le deuxième groupe d'injections est caractérisé par un apport quartzo-feldspathique intense. Dans la même région du Tizi Msouf, il se traduit par des faciès de gneiss d'injection rubanés, non plissotés, qui ont frappé les premiers observateurs. Par contre dans la partie occidentale de la plaine (Aggouines, Kourkouda) apparaissent des plis ptygmatiques et, localement, même des faciès nébulitiques. Les migmatites de ce groupe s'étendent dans toute la partie sud et ouest de la plaine, soit sur un arc de cercle de 50^{km}. Elles s'observent en particulier au voisinage des petits massifs de granite d'Azguemerzi (Souk Tleta de Tamarouft, Issil, Tinlif, Aggouines), de sorte que leur liaison avec cette première venue est vraisemblable.

Cependant le principal massif d'Azguemerzi, qui s'étale très largement dans toute la partie centrale et orientale de la plaine, ne présente pratiquement pas d'injection à son contact. Il est intrusif dans les séricitoschistes d'une vaste zone, au Nord de la ligne Tiouïne-Tamarouft, caractérisée par l'absence de migmatites en général.

3° Au Sud de la même ligne, aux environs de la mine de mica de Timgharghine, on observe une série d'injections différentes, formée principalement de gneiss d'imbibition du type embréchitique passant aux nébulites et caractérisée par un apport surtout feldspathique (oligoclase-andésine) pouvant atteindre 40 à 60 % de la roche. Cet apport se fait en lits très fins, ou en filets interstratifiés, d'une façon capricieuse et discontinue et le passage aux micaschistes se réalise de façon insensible.

La zone affectée par ce troisième groupe d'injections semble être indépendante des granites précités. Le granite de Tazenakht y développe toutefois des minéraux de néoformation (oligiste, muscovite).

Conclusions. — Si la liaison du premier groupe d'injections avec la venue granitique leucocrate est confirmée par l'identité de leur faciès, le rattachement du deuxième groupe à la venue d'Azguemerzi est déjà moins certain, car l'apport quartzo-feldspathique y est moins individualisé. Enfin pour le troisième groupe de migmatites, la dispersion de l'apport est telle qu'il est impossible d'y reconnaître le granite générateur : la question de l'antériorité de cette série aux granites connus est de ce fait posée.

Nous soulignerons dès à présent qu'on ne peut distinguer dans les migmatites de la plaine des Zenaga des zones d'isométamorphisme, ni de granite d'anatexie et que les faciès de gneiss à cordiérite ou à sillimanite y sont totalement inconnus.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Le noyau dans le sporogone et au cours de la division hétérotypique dans le genre* Mnium *et en particulier chez* M. undulatum *L.* Note de M. **Claude Hamant**, présentée par M. Raoul Combes.

Les noyaux du sporophyte sont du type réticulé à chromocentres. Ils renferment deux gros chromocentres, restes des chromosomes sexuels hétéropycnotiques. Le nucléole est uni au réseau par des trabécules chromatiques et subit en prophase réductionnelle des déformations ou fragmentations. Il y a une contraction synizésique et six gemini chez *M. undulatum* et *M. hornum*, 6 + 1 chez *M. punctatum*.

La taille et la forme des noyaux dans le sporogone sont très variables : les plus volumineux se rencontrent dans les cellules du sac sporifère et dans celles de la columelle, où ils sont lenticulaires et où ils peuvent atteindre un diamètre de 15$^{\mu}$ sur une épaisseur moitié moindre. Structuralement, ces noyaux se rattachent au type chromocentrique qui paraît la règle chez les Mousses, ainsi que l'a fait remarquer Nardi ([1]); un réseau très fin, appliqué contre la membrane nucléaire, supporte de nombreux chromocentres, de taille irrégulière, et deux grosses granulations, souvent séparées et à peu près sphériques, plus rarement accolées, voire même coalescentes et constituant alors un volumineux corpuscule de forme très irrégulière et déchiqueté sur ses bords qui se rattachent au réseau. Ces *macrochromocentres* correspondent aux zones hétéropycnotiques des chromosomes sexuels.

Tout cet ensemble est Feulgen-positif. Le nucléole est ovoïde et isolé dans la caryolymphe; il supporte, appliqués contre sa surface externe, deux ou trois granules, qui se colorent, par la réaction de Feulgen, de façon plus pâle que les chromocentres de même taille qu'eux, et qui sont unis chacun au réseau général par un trabécule plus ou moins ténu et lui aussi Feulgen-positif. Ces trabécules sont bien visibles dans les gros noyaux du sac sporifère. Les granulations chromatiques nucléolaires sont de petite taille (1$^{\mu}$); elles peuvent fusionner, mais elles sont toujours à l'extérieur du nucléole, et elles paraissent correspondre, sous une forme plus réduite, aux *Chromatinpartikeln* figurées par Milovidov ([2]) dans les noyaux gamétophytiques de *Fontinalis antipyretica*. Elles permettent d'envisager la présence d'au moins un chromosome nucléoligène. Ce schéma a une valeur générale et il se retrouve, à peine modifié dans le détail par des particularités tissulaires ou spécifiques (nombre et taille des macrochromocentres, densité et chromaticité générales du réseau), chez *Mnium punctatum*, *M. hornum* et *M. rostratum*.

Les cellules-mères des spores s'édifient à la suite de 4 à 5 divisions d'une cellule de l'archéspore. Ces divisions se succèdent sans phase de quiescence, ce qui peut expliquer la très faible teneur en chromatine des noyaux des

---

([1]) *Comptes rendus Soc. Biol.*, **113**, 1933, p. 263.
([2]) *Planta*, **31**, 1940, p. 60-72.

cellules-mères au début de la prophase hétérotypique. A ce moment, chez *M. undulatum*, le noyau est sphérique ou faiblement ovoïde; il a un diamètre de 8-9$^\mu$ et renferme un nucléole d'environ 3$^\mu$, souvent excentrique, mais uni aux filaments chromatiques par de fin trabécules, dont la base granulaire, peu distincte au début de la prophase, le redevient progressivement ensuite. Les filaments chromatiques, très faiblement Feulgen-positifs, et où les macro-chromocentres sont difficilement décelables, restent appliqués contre la membrane nucléaire et dessinent, par leur entrecroisement, quelques grandes mailles irrégulières qui présentent une certaine tendance à se rassembler contre la face interne d'un des hémisphères du noyau; cette tendance des filaments leptotènes s'accentue progressivement jusqu'à la constitution d'un peloton très dense, aggloméré entre la membrane nucléaire, contre laquelle il s'étale, et le nucléole auquel l'unissent un ou deux trabécules fixés sur les granulations nucléolaires redevenues chromatiques; deux ou trois boucles ou filaments flexueux, qui ne se sont pas inclus au peloton synizésique, pendent dans le caryoplasme. Durant toute cette période, la chromaticité des filaments leptotènes augmente régulièrement. Le nucléole est, durant cette même période, le siège d'une intense activité : il perd sa forme sphérique pour devenir ovoïde ou lenticulaire; il lui arrive de s'étrangler en 8 ou en trèfle, de se fragmenter en deux parties égales, ou de bourgeonner un micronucléole susceptible d'être expulsé dans le caryoplasme.

Le micronucléole, suivant l'endroit où il apparaît sur le nucléole, reste adhérent à un filament chromatique ou est entièrement libre dans l'enchylème. La contraction synizésique s'observe sur le vivant et après l'action des fixateurs les plus divers, d'une manière constante, chez *M. undulatum*, *M. punctatum*, *M. hornum*, au cours du stade leptotène; nous la tenons, quoi qu'on en ait dit, pour un phénomène caractéristique de la prophase hétérotypique commençante. C'est aussi un stade d'évolution lente qui se rencontre longtemps dans les préparations. Il faut remarquer, à ce propos, que toutes les cellules-mères d'un même sporogone sont sensiblement au même stade; seules celles qui sont voisines du col manifestent un léger retard, fort précieux dans certains cas douteux pour établir la chronologie des figures. Le relâchement du peloton dégage ensuite progressivement les éléments appariés et fortement spiralés du zygonema, puis le reste de la prophase se développe suivant des figures qui rappelle étonnamment celles qui ont été souvent décrites à propos des noyaux réticulés chromocentriques des phanérogames. La diacinèse voit la réduction puis la disparition, souvent tardive du nucléole, la disparition de la membrane nucléaire et la formation de gemini épais et courts. Ceux-ci sont au nombre de six et peu inégaux chez *M. undulatum* et chez *M. hornum*. *M. punctatum*, par contre, possède 6 + 1 bivalents; l'un d'eux, très petit, résulte de l'union de deux hétérochromosomes : un chromosome en forme de 8 provient du gamétophyte femelle, l'autre, en goutte, appartient à l'idiogramme paternel.

PHYSIOLOGIE. — *Influence immédiate de quelques extraits glandulaires et de quelques hormones sur l'équilibre acido-basique de l'organisme.* Note de M. **Paul Chauchard**, Mme **Henriette Mazoué** et M. **Raoul Lecoq**, présentée par M. Robert Courrier.

Nous n'avons pas à rappeler ici les processus intimes de l'organisme continuellement mis en œuvre pour la protection d'un équilibre acido-basique, toujours précaire, dont les perturbations sont l'un des éléments essentiels du *terrain* qui favorise l'éclosion des maladies et des infections ([1]). Déjà nous avons insisté sur le rôle que peuvent jouer les diverses vitamines dans le rétablissement des déviations alcalosiques ou acidosiques ([2]); nous nous proposons d'examiner ci-après quelle peut être l'influence exercée dans les mêmes conditions par quelques extraits opothérapiques et quelques hormones chimiquement définies.

Pour ce faire, nous avons utilisé la technique de l'injection préalable qui, déjà, nous avait servi à étudier les différents modes d'action des thérapeutiques antialcooliques ([3]), puis les antagonismes et synergies des vitamines du complexe B ([4]), dont les réponses nous sont apparues toujours pertinentes. Cette technique consiste, très simplement, à injecter par voie intrapéritonéale ou sous-cutanée à des Rats blancs adultes ou préadultes une substance déterminée, en l'espèce $2^{cg},5$ de chlorure d'ammonium (sel acidogène) ou $1^{cg},25$ de bicarbonate de sodium (sel alcalogène), puis trois quarts d'heure à une heure plus tard, à injecter en second, alors que les troubles chronaximétriques causés par la première substance ont disparu, un extrait glandulaire ou une solution d'hormone dont les effets nerveux se trouvent majorés, ou peu modifiés, ou totalement inhibés. Dans ce dernier cas, on dit qu'il y a antagonisme.

Injectée après un sel acidogène, la substance neutralisée est antiacide ou alcalosique. Inversement, après un sel alcalogène, la substance neutralisée est dite antialcaline ou acidosique. Ces mesures chronaximétriques sont pratiquées par la méthode percutanée sur les nerfs extenseurs et fléchisseurs des orteils.

Corollairement aux injections acidogènes ou alcalogènes précédemment décrites, nous avons injecté : 5^{cg} d'extrait antéhypophysaire, 5 unités d'extrait

---

([1]) R. Lecoq, *Rev. intern. Vitaminol.*, **21**, 1949, p. 162.

([2]) R. Lecoq, P. Chauchard et H. Mazoué, *Bull. Soc. Chim. biol.*, **28**, 1946, p. 595; **30**, 1948, p. 306.

([3]) *C. R. Soc. Biol.*, **143**, 1949, p. 1550,

([4]) *Association des physiologistes*, Bordeaux, 1950, et *Acad. de Pharmacie*, séance du 5 juillet 1950.

posthypophysaire; 5^{cg} d'extrait thymique; 5 unités d'hormone parathyroïdienne; 5^{mg} de liphormone (hormone lipocaïque); 5^{mg} de vagotonine; 10 unités d'insuline; 20^{γ} de thyroxine; 5^{mg} de dihydrofolliculine; $2^{mg},5$ de progestérone et $2^{mg},5$ de testostérone.

Se sont révélées comme antiacides, les injections d'antéhypophyse, d'hormone parathyroïdienne, d'hormone lipocaïque, de vagotonine, d'insuline et de dihydrofolliculine.

Par contre, sont apparues comme antialcalines : la posthypophyse, le thymus, la thyroxine, la désoxicorticostérone, la testostérone et la progestérone.

Ces résultats cadrent tout à fait avec les observations antérieures de l'un de nous obtenues en injectant des extraits opothérapiques ou des hormones dans la veine marginale du Lapin et portant sur les modifications de la réserve alcaline (5). Les réactions acidosiques, nettement assurées pendant les huit premières heures, disparaissent toutefois plus ou moins rapidement ensuite, en raison de l'injection unique et de la voie choisie.

Les deux tableaux ainsi dressés sembleront à beaucoup incomplets, car il reste de nombreux extraits glandulaires ou hormones capables d'agir dans un sens ou dans l'autre. Nous croyons cependant utile de les publier, car nous trouvons en opposition des substances, qui passent pour exercer des actions métaboliques comparables (antéhypophyse et cortine, par exemple), mais dont les comportements peuvent être différents vis-à-vis de certains lipides, de certaines vitamines ou de certains acides aminés. Ces faits étant précisés, nous aurons occasion d'y revenir dans des mémoires plus développés.

OPTIQUE PHYSIOLOGIQUE. — *Sur le rôle du diamètre pupillaire et des images entoptiques dans la perception des détails.* Note (*) de M. **Albert Arnulf**, Mlles **Odette Dupuy** et **Françoise Flamant**, présentée par M. Jean Cabannes.

Nous avons montré autrefois (1) que la limite de perception spécifique de l'œil en vision fovéale diurne atteint un minimum pour un diamètre pupillaire voisin de $0^{mm},7$, lorsqu'on opère sur un objet de *luminance constante*. Des mesures récentes (2) effectuées en lumière monochromatique sur des mires de Foucault, indiquent que ce minimum est fortement déplacé lorsqu'on opère à *éclairement rétinien constant*, et se situe vers $0^{mm},2$.

---

(5) R. Lecoq, *C. R. Soc. Biol.*, 143, 1949, p. 164, 166, 1316, 1318 et 1320.

(*) Séance du 17 juillet 1950.

(1) *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 52.

(2) *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1791.

Nous avons cherché à étendre ces résultats en opérant sur trois tests différents, mires de Foucault, lignes isolées et disques circulaires isolés, plus sombres que le fond. On a opéré en lumière blanche de température de couleur voisine de 2900° K, avec une luminance apparente constante du fond, égale à 3 nits. Les diamètres pupillaires utilisés ont varié de 0,8 à $0^{mm},14$, et les contrastes de 1 à 0,05. Les mesures ont été faites, soit dans les conditions de vision normales, soit en éliminant les images entoptiques par l'emploi d'une pupille tournante ([3]). Les résultats, relatifs à un seul observateur, sont les suivants.

Mires de Foucault et disques. — La limite spécifique de perception décroît linéairement en fonction du diamètre pupillaire, ω, à partir de $\omega = 0^{mm},8$, puis passe par un minimum situé pour tous les contrastes aux environs immédiats de $0^{mm},2$, lorsqu'on emploie la pupille tournante. Si la pupille est fixe, la position du minimum se déplace aux environs de $0^{mm},25$ pour les disques, un peu moins pour les mires de Foucault.

Lignes. — Pour une pupille fixe et le contraste 1, la limite spécifique reste sensiblement constante de 0.8 à $0^{mm},3$, puis croît de plus en plus rapidement au-dessous de cette valeur. Pour les contrastes 0.1 et 0.05, la croissance de la limite s'amorce au-dessous de 0,6 et $0^{mm},8$ respectivement. Pour la pupille tournante et les contrastes 1 et 0.1, la forme de la courbe reste la même, avec des valeurs plus petites de la limite et une fin de palier reportée vers $\omega = 0^{mm},3$. Par contre, pour un contraste 0.05, on obtient un minimum très accusé pour $\omega = 0^{mm},25$.

Nous donnons ci-dessous, pour les diamètres pupillaires optimums, les valeurs des facteurs par lesquels l'emploi de la pupille tournante multiplie les limites de perception relatives à la pupille fixe.

Contrastes	1.	0,1.	0,05.
Mires ($\omega = 0^{mm},18$)	1	0,91	0,77
Disque ($\omega = 0^{mm},18$)	0,72	0,67	0,59
Ligne ($\omega = 0^{mm},22$)	0,67	0,65	0,53

Les contrastes inférieurs à 0.05 ne sont pratiquement pas perçus si la pupille est immobile, la pupille tournante permet d'atteindre 0.02. L'échelonnement des chiffres précédents est en accord qualitatif avec la forme des distributions d'éclairement rétiniennes produites par les tests considérés.

Il résulte de ce qui précède que, sauf pour les lignes de contrastes forts, l'augmentation du grossissement d'un instrument, à éclairement rétinien constant, diminue progressivement sa limite de perception jusqu'à ce que le

([3]) *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 1057.

diamètre pupillaire optimum de $0^{mm},2$ soit atteint. Ceci indique que l'amélioration du contraste de l'image oculaire due à la diaphragmation de l'œil, qui supprime les aberrations et élimine l'effet de la structure discontinue de la rétine et des fluctuations d'accommodation, l'emporte sur l'élévation du seuil de contraste produite par la diaphragmation pupillaire.

L'emploi de la pupille tournante améliore considérablement la perception des contrastes faibles. C'est ainsi que des diatomées, observées avec pupille fixe sous la forme de plages uniformes à l'intérieur de leur contour, révèlent leurs stries et bien d'autres détails lorsque la pupille tourne.

Signalons enfin que la mise au point des images obtenues avec la pupille tournante est beaucoup plus difficile que dans le cas des plages photométriques, lorsque le diamètre pupillaire n'est pas petit. Un appareil beaucoup plus précis que celui dont nous disposons devra être étudié.

PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — *Sur l'énergie de combinaison des isohémagglutinines avec les groupes agglutinogènes des stromas.* Note de M[lle] **Stamatia Mavridès**, présentée par M. Robert Courrier.

On sait maintenant obtenir des données énergétiques sur la combinaison des agglutinines avec les groupes agglutinogènes des hématies (1).

La méthode consiste essentiellement à porter en ordonnées l'inverse de la quantité d'agglutinine fixée, par hématie, et en abscisses l'inverse de la concentration (A) de l'agglutinine restée en solution une fois qu'un équilibre a été atteint. La pente de la droite obtenue est proportionnelle à $1/mK$ où m est le nombre des groupes agglutinogènes par hématie et K la constante d'équilibre entre l'agglutinine et ces groupes supposés indépendants.

J'ai cherché s'il y avait une influence de la disposition des groupes agglutinogènes à la surface des hématies sur les valeurs énergétiques correspondant à la combinaison de ces groupes avec l'agglutinine. Pour cela, j'ai étudié, par la méthode indiquée, les équilibres qui s'établissent entre l'agglutinine des sérums et les stromas.

Pour obtenir une suspension de stromas reproductible et aussi dépourvue que possible d'hémoglobine, j'ai utilisé la méthode d'hémolyse de G. Boehm (2). La préparation est quantitative, comme cela a été observé par de nombreux auteurs (3).

---

(1) R. Wurmser et S. Filitti-Wurmser, *Biochimica et Biophysica Acta*, 4, 1950, p. 238-243.

(2) *Biochem. Zeits.*, **282**, 1935, p. 32.

(3) Belkin and Wiener, *Proc. Soc. expt. Biol. Med.*, 56, 1944, p. 214.

En agitant des stromas à 37° et 25° dans un tampon physiologique, une certaine quantité de protéines passe en solution, ce que l'on peut mettre en évidence par un microdosage d'azote (micro-Kjeldahl) ou par l'observation du spectre d'absorption de la solution dans l'ultraviolet. Mais on s'est assuré qu'il n'y a pas, parmi elles, de traces d'agglutinogène.

Connaissant le nombre d'hématies par millimètre cube contenues dans la suspension de départ, j'ai obtenu, par dilution, des suspensions équivalant à un nombre bien déterminé d'hématies.

Lorsque l'équilibre de la fixation d'agglutinine par les stromas est atteint, on élimine ceux-ci par centrifugation et l'on détermine la concentration (A) d'agglutinine présente dans le liquide surnageant, selon la méthode habituelle ([4]).

Connaissant la quantité d'agglutinine totale, contenue dans un sérum (par le nombre maximum d'hématies que ce sérum peut agglutiner à 4°), la concentration (A) de l'agglutinine libre, et l'équivalent-hématies par millimètre cube de suspension de stromas, on en déduit $1/A_f$, A_f étant la quantité d'agglutinine fixée par stroma.

Le tableau ci-dessous donne les résultats expérimentaux obtenus avec diverses préparations provenant d'hématies humaines du groupe B mises en présence de sérums humains du groupe A.

Groupes des sérums.	Pentes à 37°.	Pentes à 25°.	$\frac{K_{25}}{K_{37}}$.	— Δ H (Calories).
A_1O............	0,84 ± 0,16 0,81 ± 0,13 0,92 ± 0,01	0,24 ± 0,07 0,32 ± 0,07 0,35 ± 0,04	2,82	16 000
A_2.............	0,19 ± 0,04	0,09 ± 0,01	2,13	11 600

La valeur absolue des pentes des droites est environ deux fois plus petite que celles obtenues avec les hématies ([4]), c'est-à-dire que le produit mK est deux fois plus grand. Il y a donc soit une libération de groupes agglutinogènes masqués dans les hématies, soit une variation d'entropie résultant des modifications introduites par la préparation du stroma.

Par contre les valeurs de l'enthalpie Δ H ainsi trouvées, — 16000 et — 11600 calories, sont extrêmement voisines de celles obtenues avec les hématies, soit respectivement pour les groupes A_1O et A_2O, — 17 000 et — 11 500 calories ([4]).

([4]) S. FILITTI-WURMSER, Y. JACQUOT-ARMAND, R. WURMSER, *J. Ch. Phys.*, 47, 1950, p. 419-431.

On peut donc conclure que ni la nature ni le nombre des liaisons qui s'établissent dans la combinaison d'une molécule d'agglutinine avec un groupe agglutinogène ne sont sensiblement différents lorsque ce groupe provient d'une suspension de stromas au lieu d'être disposé à la surface d'une hématie.

BIOPHYSIQUE. — *Action des savons sur le bacille de Koch : Facteurs physico-chimiques*. Note (*) de Mme **Denise Luzzati**, transmise par M. Jacques Tréfouël.

On étudie au tensiomètre de mouillage l'adsorption de divers savons en solution aqueuse (pH 7,2) sur la cire extraite du B. K. L'adsorbabilité sur la cire diffère de l'adsorbabilité à la surface libre (série aliphatique : maximum pour C_{14}). Les savons qui s'adsorbent le mieux sur la cire (oléate, ricinoléate, chaulmoograte) sont connus comme étant les plus actifs sur le B. K.

Le présent travail a pour objet d'étudier les conditions de l'adsorption de certains savons sur la cire extraite du bacille de Koch, et de relier le pouvoir bactéricide (ou bactériostatique) de ces corps avec leurs propriétés physico-chimiques.

On a vérifié au préalable que la cire isolée du bacille présentait les mêmes caractéristiques tinctorielles que le bacille lui-même. Par ailleurs le caractère de coque hydrophobe de la cire du bacille est montré par son agglutination en amas en milieu aqueux; par la flottation du bacille ([1]); par la facilité d'extraction de la cire par l'acétone, qui laisse les bacilles encore vivants, mais non virulents ([2]).

L'adsorbabilité de solutions aqueuses de savons a été étudiée par la méthode tensiométrique de J. Guastalla ([3]). Une lame solide, imparfaitement mouillable, est plongée dans l'eau ou une solution aqueuse. A partir d'une certaine profondeur, la force F à laquelle la lame est soumise devient constante. La tension d'adhésion entre la surface du solide et celle du liquide est égale à : $\tau = F/\varpi$ dynes/cm (ϖ = périmètre de la lame). Si l'on compare la tension d'adhésion τ_0 d'un solide pour l'eau pure, et la tension d'adhésion τ_s pour une solution diluée d'un corps adsorbable on a : $\tau_s - \tau_0 = p_i$. Cette grandeur p_i, analogue à une pression superficielle, est la pression à l'interface liquide-solide. (Elle

(*) Séance du 17 juillet 1950.

([1]) A. Dognon et A. Dumont, *C. R. Soc. Biol.*, 135, 1941, p. 884; L. Gougerot, *Bull. Soc. Hop. Paris*, 19-20, 1945, p. 257.

([2]) H. Bloch, *Am. Rev. Tub.*, 61, 1950, p. 271.

([3]) J. et L. Guastalla, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 2054.

représente approximativement, l'énergie libre d'absorption du corps en solution sur 1 $^{cm^2}$ de surface solide) (⁴).

Les expériences consistent à mesurer, à l'aide d'un tensiomètre à deux fils de torsion, la tension superficielle γ et la tension d'adhésion τ, d'une lame enduite de cire du B. K., pour le solvant pur et des solutions de savon à différentes concentrations. D'où pour chaque cas : $p = \gamma_0 - \gamma_s$ et $p_i = \tau_s - \tau_0$.

La figure (1) représente les pressions interfaciales, en fonction des concentrations des solutions (pH 7,2; tampons phosphates M/45) des savons de Na des acides caprique, laurique, myristique, palmitique, oléique, ricinoléique

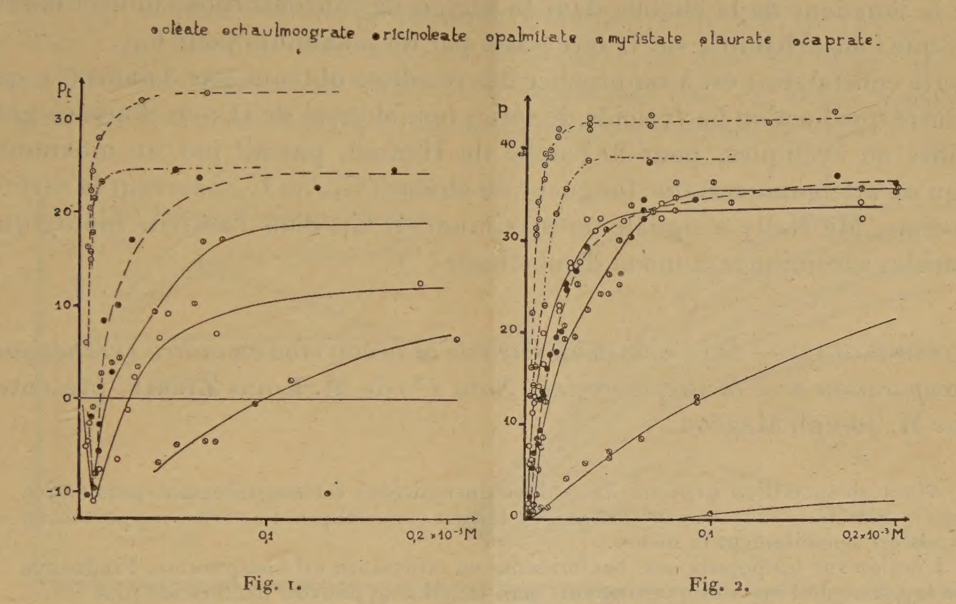


Fig. 1. Fig. 2.

et chaulmoogrique et de la cire du B. K. Les corps étudiés peuvent être classés en fonction de leur pression interfaciale pour des solutions de concentration donnée. A la concentration de $0,05 \times 10^{-3}$ M, par exemple, on a le classement suivant :

Oléate	33 dynes/cm	Palmitate.......	6 dynes/cm
Chaulmoograte..	27 »	Laurate	— 5 »
Ricinoléate	21 »	Caprate........	— 10 »
Myristate.......	13 »		

Ce classement est à rapprocher du classement du pouvoir bactériostatique

(⁴) J. Guastalla, L. Guastalla, D. Luzzati, R. Rosano et L. M. Sharaga, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 220.

de ces corps : les savons des acides oléiques, chaulmoogrique et ricinoléique sont connus comme étant parmi les plus actifs sur le B. K. ([5]).

L'étude des p_i pour des lames enduites de paraffine, à partir des mêmes solutions, conduit à des résultats assez analogues : on retrouve le même classement, avec un maximum pour C_{14}, dans la série aliphatique; toutefois, on ne note pas de valeurs négatives de p_i.

La figure 2 représente les pressions superficielles p des mêmes solutions en fonction de la concentration. Il est intéressant de comparer les deux figures : pour les savons de la série aliphatique, la tensioactivité augmente constamment avec la longueur de la chaîne, dans la région de concentrations moléculaires, alors que l'adsorbabilité sur la cire passe par un maximum pour C_{14}.

Cette constatation est à rapprocher des résultats obtenus par Adams ([6]), qui a montré que l'action bactéricide de séries homologues de savons d'acides gras ramifiés ou cycliques, pour le bacille de Hansen, passait par un maximum lorsqu'on atteignait certaine longueur de chaîne (C_{16} ou C_{18}, suivant la série). De même, Mc Nally a signalé un maximum en C_{14} dans l'activité biologique des acides succiniques mono et disubstitués ([7]).

BACTÉRIOLOGIE. — *Sur l'activité* in vitro *de la néomycine en milieu synthétique. Comparaison avec la streptomycine.* Note (*) de M. **Louis Ziéglé**, présentée par M. Joseph Magrou.

Alors qu'en milieu peptoné, la NM (chlorhydrate) est sensiblement plus active que la SM (Base) sur *K. pneumoniæ*, en milieu synthétique, l'activité rapportée au poids est sensiblement la même.

L'action sur les populations bactériennes en croissance est comparable, l'influence de la masse de l'inoculum également, mais la NM a un pouvoir bactéricide plus élevé.

La néomycine (NM), nom abrégé du *complexe néomycine* isolé par S. A. Waksman et H. Lechevalier, possède un spectre anti-bactérien apparenté à celui de la streptomycine (SM) ([1]). La présente Note compare, par la méthode turbidimétrique, les actions quantitatives *in vitro* des deux antibiotiques sur une souche de *Klebsiella pneumoniæ*. Le lot utilisé ([2]) titre 200 u/mg avec l'unité définie par E. Swart, D. Hutchison et S. A. Waksman ([3]) sur *Escherichia Coli*.

([5]) R. Dubos, *J. Exp. Med.*, 85, 1947, p. 9; I. Malek et J. Malkova, *C. R. Soc. Biol.*, 142, 1948, p. 1047.

([6]) R. Adams et W. M. Stanley, *J. of Pharm. and Ther.*, 45, 1932, p. 121.

([7]) Mc Nally, *Brit. J. of Exp. Path.*, 28, 1947, p. 161.

(*) Séance du 17 juillet 1950.

([1]) *J. of Clin. Investig.*, 38, 1949, p. 934-939.

([2]) *Heyden* L. E. 251.

([3]) *Arch. Biochem.*, 24, 1949, p. 92-103.

Tous les résultats ont été obtenus en fioles ou tubes *agités* à 37°C. Les précultures sont conduites jusqu'à la densité 0,40 (sous 18^{mm} d'épaisseur et $650^{m\mu}$) correspondant à $120\text{–}140.10^6$ germes viables/cm^3, et au dernier tiers de la phase logarithmique. Les cultures, auxquelles l'antibiotique est ajouté, dès mise en route, sont ensemencées avec $2,4.10^6$ germes/cm^3, répartis dans l'ensemble du milieu avant distribution.

On a comparé, en bouillon peptoné (peptone 20^g; ClNa 5^g; Ext. Liebig 1^g; glucose 2^g; pH 7,4) et en milieu synthétique [$PO_4(NH_4)_2H$ 6^g; PO_4K_2H 1^g; ClNa 5^g; SO_4Mg $0^g,2$; glucose 5^g‰; pH 7,4], les concentrations minimum inhibant complètement la croissance : Bouillon : SM (base) 3,70; NM(HCl) 1^γ,20/cm^3. Milieu synthétique : SM (base) 1,10; NM(HCl) 0^γ,90/cm^3. Le taux de division des témoins est identique dans les deux milieux (1,20 division/heure). *Les inhibiteurs organiques qui, en milieu complexe, diminuent l'activité de la* SM ([1]), *ont une action peu marquée la* NM.

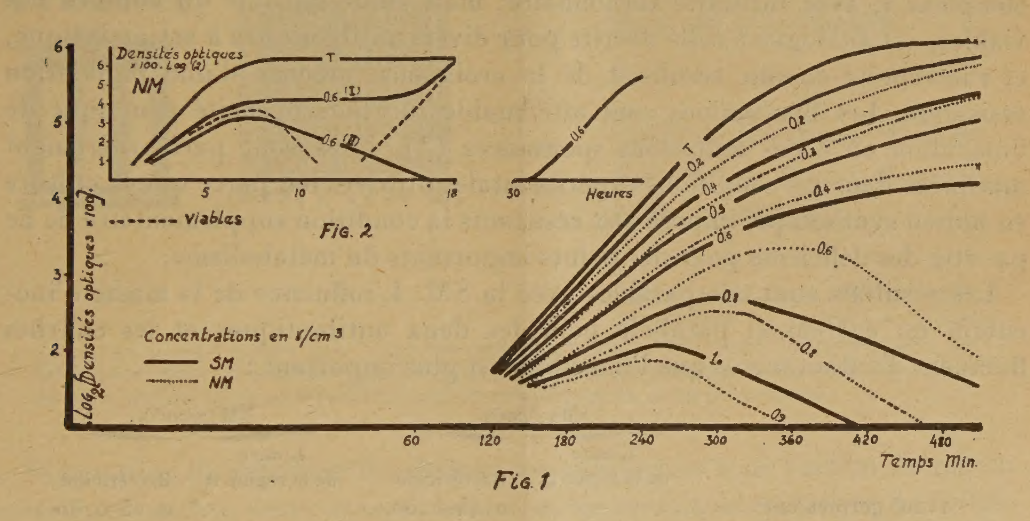


Fig. 1

Action en milieu synthétique (*fig.* 1). — On distingue trois régions :

a. Concentrations faibles : croissance avec diminution du taux *moyen* de division, mais la densité finale atteinte est néanmoins identique à celle du témoin.

b. Concentrations moyennes : croissance puis lyse progressive.

c. Concentrations fortes : diminution du nombre des viables dès contact.

En présence de SM, la région *a* s'étend sur un plus large intervalle de concentration (0 à 0^γ,6/cm^3) qu'en présence de NM. (0 à 0^γ,3/cm^3). Pour cette dernière, dans la région *b*, c'est-à-dire pour des concentrations déterminant finalement la mort de la plupart des germes, la densité maximum est beaucoup plus élevée que pour la SM, la population pouvant atteindre 16.10^6 germes/cm^3.

([1]) BERKMAN et al., *J. of Bact.*, 53, 1947, p. 567-574.

L'uniformité de l'inoculum permet de préciser les fluctuations pouvant atteindre la courbe relative à une concentration donnée. Ces fluctuations faibles pour la région *a*, sont considérables dans la zone de concentrations entre *a* et *b*. Elles portent alors sur la densité maximum atteinte et même sur la destinée finale de la population : pour $0^{\gamma},6/cm^3$ de NM (*fig.* 2), on a aussi bien, après un palier assez long, croissance jusqu'à la densité du témoin (courbe I) que lyse progressive (courbe II). Mais, dans ce dernier cas, en prolongeant 12 heures la culture, on obtient une nouvelle croissance mesurable, celle des survivants pouvant se multiplier en présence de l'antibiotique; cette population isolée a, dans les conditions standard d'inoculum, exactement les mêmes courbes de croissance sur milieu synthétique seul ou sur milieu synthétique $+ 0^{\gamma},6/cm^3$ de NM (avec le même taux de division que la souche initiale). Elle est par conséquent *résistante* à $0^{\gamma},6/cm^3$ de NM. La courbe complexe I, avec turbidité stationnaire, mais chute sensible du nombre des viables, est analogue à celle décrite pour divers antibiotiques à action lytique, et s'interprète comme résultant de la croissance précoce d'une population résistante. Les fluctuations sont attribuables à l'hétérogénéité génétique de l'inoculum ou à des mutations spontanées ([5]). Elles sont particulièrement marquées dans les conditions expérimentales utilisées ici, parce que la culture en milieu synthétique impose aux résistants la condition supplémentaire de ne pas être des déficients pour des points importants du métabolisme.

Les résultats sont comparables avec la SM. L'influence de la masse d'inoculum est également parallèle pour les deux antibiotiques et les courbes fluctuent d'autant moins que l'inoculum est plus important :

	SM (γ/cm^3).		NM (γ/cm^3).	
	Limite de la région *a*.	Bactéricide.	Limite de la région *a*.	Bactéricide.
1.10^6 germes/cm^3........	–	0,45–0,50	–	0,25–0,30
$2,4.10^6$ »	0,6	1,1	0,3	0,9
8.10^6 »	1,7	5	1,5	4,5

On peut conclure que la NM et la SM ont des actions assez voisines sur les populations en croissance et que les germes à résistance faible peuvent se rencontrer aussi bien avec l'une qu'avec l'autre. La différence entre les courbes résulte simplement de l'action bactéricide beaucoup plus élevée de la NM, action qu'on retrouve aisément au même pH, en *resting bacteria*.

La séance est levée à 15h40m.

R. C.

([5]) Welsch, *C. R. Soc. Biol.*, **143**, 1949, p. 1401-1404.